



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA QUÍMICA
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**



PALOMA LIMA DE OLIVEIRA

**NANOESTRUTURA MAGNÉTICA $\text{TiO}_2\text{:CoFe}_2\text{O}_4$ APLICADA COMO
FOTOCATALISADOR NA DEGRADAÇÃO DO DIURON PADRÃO
POR FOTOCATÁLISE**

**Campina Grande
Abril de 2017**

PALOMA LIMA DE OLIVEIRA

**NANOESTRUTURA MAGNÉTICA $\text{TiO}_2\text{:CoFe}_2\text{O}_4$ APLICADA COMO
FOTOCATALISADOR NA DEGRADAÇÃO DO DIURON PADRÃO
POR FOTOCATÁLISE**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre.

Orientadora: Dr^a. Líbia de Sousa Conrado Oliveira

Campina Grande

Abril de 2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

O48n Oliveira, Paloma Lima de.
Nanoestrutura magnética $\text{TiO}_2\text{:CoFe}_2\text{O}_4$ aplicada como fotocatalisador na degradação do diuron padrão por fotocatalise / Paloma Lima de Oliveira.– Campina Grande, 2017.
105 f. il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2017.
"Orientação: Profª. Dra. Líbia de Sousa Conrado Oliveira".
Referências.

1. Diuron. 2. Fotocatálise Heterogênea. 3. TiO_2 . 4. Nanoestrutura Magnética. I. Oliveira, Líbia de Sousa Conrado. II. Título.

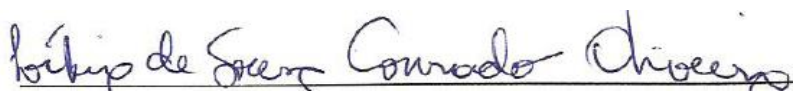
CDU 544.526.5(043)

PALOMA LIMA DE OLIVEIRA

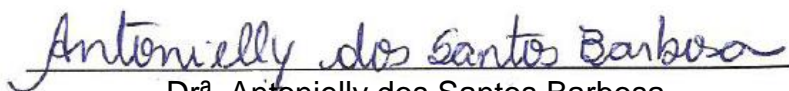
**NANOESTRUTURA MAGNÉTICA $\text{TiO}_2:\text{CoFe}_2\text{O}_4$ APLICADA COMO
FOTOCATALISADOR NA DEGRADAÇÃO DO DIURON PADRÃO
POR FOTOCATÁLISE**

Dissertação apresentada e aprovada em: ____________

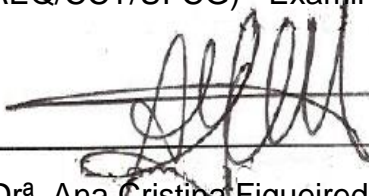
Banca Examinadora:



Profª. Drª Líbia de Sousa Conrado Oliveira
(UAEQ/CCT/UFCG) – Orientadora



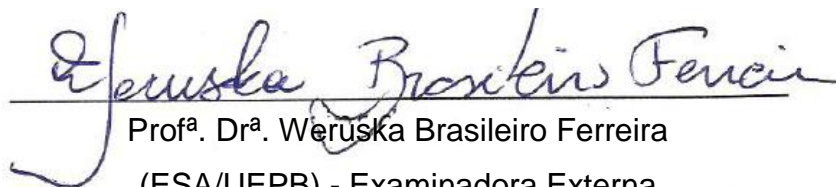
Drª. Antonielly dos Santos Barbosa
(UAEQ/CCT/UFCG) - Examinador Interno



Profª. Drª. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa
(UAEMa/CCT/UFCG) - Examinadora Externa



Profª. Drª. Eliane Bezerra Cavalcanti
(PEP/Unit) - Examinadora Externa



Profª. Drª. Weruska Brasileiro Ferreira
(ESA/UEPB) - Examinadora Externa

Campina Grande

Abril de 2017

Dedico este trabalho a minha mãe, pois o seu amor, a sua compreensão e as suas sábias palavras cheias de carinho e incentivo sempre me deram força para nunca desistir e poder chegar até aqui. A minha orientadora que com toda sua paciência, dedicação e carinho me fez crescer na vida pessoal e profissional e aos meus amigos que estiveram sempre presentes me apoiando nos momentos de dificuldades.

AGRADECIMENTOS

A minha mãe **Maria Correia Lima** por me fazer querer sempre crescer, por me apoiar e me reconfortar com o seu amor e por ter tornando tudo isso possível.

À Deus pelo seu amor incondicional, por nunca desistir de mim, por me amparar em todos os momentos.

A professora Dr^a. Líbia de Sousa Conrado Oliveira por ter sido além de uma excelente orientadora uma mãe e amiga, sempre atenciosa, com palavras de apoio e incentivo.

As professoras Dr^a. Eliane Bezerra Cavalcanti e Dr^a. Ana Cristina Figueiredo de Melo Costa pela paciência e oportunidade de trabalhar com profissionais maravilhosos no ITP e no LABSMAC, que me permitiram enriquecer meus conhecimentos e crescer profissionalmente.

Aos meus colegas e amigos do LEB por todos os ensinamentos, por toda a ajuda, companheirismo e amizade.

Aos meus colegas e amigos do LABSMAC pela ajuda e a troca de experiências agradeço imensamente a todos vocês, em especial aos Pesquisadores Dr^a Verônica Diniz, Dr^a Elvia Leal e Dr^a Polyana Araújo, por toda paciência e contribuições no desenvolvimento do meu trabalho.

Aos meus colegas e amigos do ITP por me acolherem e ajudarem, foi uma troca de experiência incrível que levarei para toda a vida, agradeço imensamente a todos vocês, em especial a Quele Moreira e Nayara Lima por toda paciência, cuidados e ensinamentos.

A todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização desse sonho, em especial ao meu namorado Alisson Mendonça e aos meus grandes amigos Hortência Luma, Laiza Brito, Priscila Santos, Suelio Matias, Veruska Simões e Wanessa Raphaella que me apoiaram durante essa árdua caminhada, com gestos e palavras de incentivo, me dando força para nunca desistir.

*“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades,
lembrai-vos de que as grandes coisas do homem
foram conquistadas do que parecia impossível.”*

Charles Chaplin

OLIVEIRA, Paloma Lima. **Nanoestrutura magnética $\text{TiO}_2\text{:CoFe}_2\text{O}_4$ aplicada como fotocatalisador na degradação do diuron padrão por fotocatalise**. 2017. 105p. Dissertação de mestrado, Campina Grande: Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Campina Grande.

RESUMO

Um método considerado eficiente para degradação de moléculas orgânicas recalcitrantes, como é o caso do agrotóxico diuron, é o processo de fotocatalise heterogênea (FH) utilizando TiO_2 . O emprego do TiO_2 no processo fotocatalítico é geralmente na forma de pó constituído de partículas nanométricas, o que dificulta a sua recuperação e reutilização. Uma alternativa que permite recuperar o nanocatalisador do meio reacional por separação magnética é a síntese do mesmo associado a uma fase com boa propriedade magnética (CoFe_2O_4). Assim o presente trabalho teve como objetivo sintetizar nanoestruturas magnéticas, $x\text{TiO}_2\text{:yCoFe}_2\text{O}_4$ nas proporções mássicas x:y 90:10; 70:30 e 50:50, para serem utilizadas como catalisadores no processo de degradação e mineralização do diuron padrão em solução aquosa por fotocatalise heterogênea. Para isso foram sintetizadas as amostras CoFe_2O_4 pelo método de combustão e TiO_2 e $x\text{TiO}_2\text{:yCoFe}_2\text{O}_4$ pelo método Pechini, que foram submetidas as caracterizações de difração de raios X com refinamento Rietveld, composição química por fluorescência de raios X e análise textural. A atividade fotocatalítica dos nanomateriais foi avaliada na fotodegradação e mineralização do diuron padrão por meio da quantificação da concentração final de diuron e do carbono orgânico total (COT). Os efeitos do pH e da concentração de catalisador foram estimadas por meio de um planejamento fatorial 2^2 . As nanoestruturas magnéticas permitiram a separação do meio reacional por um campo magnético. Todos os nanomateriais sintetizados promoveram 100% de degradação do diuron. As maiores remoções de COT para os catalisadores magnéticos foram obtida com pH 3 e 0,5 mg/mL de catalisador e para o TiO_2 foi com pH 5 e 0,3 mg/mL de catalisador.

Palavras-chave: diuron, fotocatalise heterogênea, TiO_2 , nanoestrutura magnética.

OLIVEIRA,

Paloma

Lima.

Magnetic nanostructure $\text{TiO}_2\text{:CoFe}_2\text{O}_4$ applied as photocatalyzer in the degradation of the standard diuron by photocatalysis. 2017. 105p. Master Dissertation, Campina Grande: Postgraduate in Chemical Engineering, Federal University of Campina Grande.

ABSTRACT

A method considered efficient for the recalcitrant organic molecules degradation, such as diuron agrochemical, is the heterogeneous photocatalysis (FH) process using TiO_2 . The TiO_2 in photocatalytic process is generally used in powder form consisting of nanometric particles, which makes difficult its recovery and reuse. An alternative that allows recovering the nanocatalyst from the reaction medium by magnetic separation is the synthesis of the same compound associated to a good magnetic property phase (CoFe_2O_4). Thus the present work had as objective to synthesize magnetic nanostructures, $x\text{TiO}_2\text{:}y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ in the mass proportions of x:y 90:10; 70:30 and 50:50 to be used as catalysts in the degradation and mineralization process of the standard diuron in aqueous solution by heterogeneous photocatalysis. In order to accomplish it, CoFe_2O_4 samples were synthesized by the combustion method and TiO_2 and $x\text{TiO}_2\text{:}y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ were synthesized by the Pechini method, which were subjected to X-ray diffraction characterization with Rietveld refinement, chemical composition by X-ray fluorescence and textural analysis. The photocatalytic nanomaterials activity was evaluated in the photodegradation and mineralization of the standard diuron by quantifying the final diuron concentration and total organic carbon (TOC). The pH effects and the catalyst concentration were estimated through a factorial design. The magnetic nanostructures allowed the reaction medium separation by a magnetic field. All synthesized nanomaterials promoted 100% diuron degradation. The highest TOC removals for the magnetic catalysts were obtained with pH 3 and 0.5 mg/mL of catalyst and for TiO_2 it was with pH 5 and 0.3 mg/mL of catalyst.

Keywords: diuron, heterogeneous photocatalysis, TiO_2 , magnetic nanostructure

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura plana do diuron.....	25
Figura 2 - Caminho realizado quando o par e-/h+ constitui sítios superficiais efetivamente ativos	27
Figura 3 - Caminho realizado quando o par e-/h+ sofre recombinação	29
Figura 4 - Estruturas polimórficas do TiO ₂	30
Figura 5 – Estrutura do espinélio ferrita de cobalto	33
Figura 6 - Fluxograma das etapas desenvolvidas durante a pesquisa	34
Figura 7 - Resina, puff e TiO ₂ formados durante o processo Pechini.....	36
Figura 8 – Reator utilizado na reação de combustão para a obtenção da CoFe ₂ O ₄	37
Figura 9 - Sistema reacional utilizando no processo de fotocatalise heterogênea.....	42
Figura 10 - Variação da temperatura em função do tempo de reação para a ferrita de cobalto	50
Figura 11 – Gases e chama formada durante a reação de combustão da CoFe ₂ O ₄	51
Figura 12 - Difrátogramas de raios X dos nanomateriais Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF	52
Figura 13 - Difrátograma de raio X do nanomaterial CoF após calcinação a 1000°C por 2 h.....	54
Figura 14 – Difrátogramas de raios X dos nanomateriais (a) Ti, (b) 90Ti, (c) 70Ti, (d) 50Ti e (e) CoF, obtidos por refinamento Rietveld	55
Figura 15- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio.....	60
Figura 16 - Perfil cinético de adsorção do diuron padrão com TiO ₂	63
Figura 17 - Influência do pH e da concentração de fotocatalisador Ti (a), 90Ti (b), 70Ti (c) e 50Ti (d), na degradação fotocatalítica do diuron padrão	66
Figura 18 – Perfil cinético de degradação do diuron por fotólise e fotocatalise nas condições de tratamento 3 (a) e tratamento 5 (b) do planejamento experimental.	67
Figura 19 - Perfil cinético de mineralização do diuron por fotólise e fotocatalise nas condições de tratamento 3 (a) e tratamento 5 (b) do planejamento experimental.	70
Figura 20 – Comportamento da nanopartículas Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF, (a) antes, (b) durante e (c) depois de serem submetidos ao campo magnético (ímã)	73
Figura 21 - Atração magnética dos materiais 90Ti, 70Ti e 50Ti em solução de diuron padrão a 40 mg/L.....	74
Figura 22 – Resultados do Bioensaio de toxicidade do diuron com <i>Raphidocelis subcapitata</i>	76
Figura 23 – Perfil cinético de mineralização dos nanocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti e 50Ti nas condições dos (a) tratamento 1, (b) tratamento 2, (c) tratamento 3 e (d) tratamento 4 do planejamento experimental.....	96

Figura 24 - Perfil cinético de mineralização do nanocatalisadores (a) Ti, (b) 90Ti, (c) 70Ti e (d) 50Ti nas condições do ponto central	97
Figura 25 - Perfil cinético de degradação dos nanocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti e 50Ti nas melhores condições de remoção de COT obtidas em cada planejamento experimental.....	98
Figura 26 - Classificação do comportamento das isothermas de adsorção de catalisadores	104
Figura 27 - Classificação do comportamento das histereses nas isothermas de adsorção de catalisadores	105

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades físico químicas do diuron	25
Tabela 2 - Características recalcitrantes e tempo de meia vida do diuron.....	26
Tabela 3 - Reagentes Utilizados no Processo de Síntese do TiO_2 , CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$	35
Tabela 4 - Matriz do Planejamento Fatorial $2^2 + 3$	43
Tabela 5 - Parâmetros e Níveis do Planejamento Fatorial 2^2+3	44
Tabela 6 - Composição da solução-teste	48
Tabela 7 - Cristalinidade e tamanho do cristalito calculadas a partir dos difratogramas de raios X	57
Tabela 8 - Percentuais de óxidos presentes nos nanomateriais	58
Tabela 9 - Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro das amostras Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF	61
Tabela 10 - Ensaio do planejamento experimental para a mineralização do diuron padrão por meio do processo de fotocatalise heterogênea	65
Tabela 11 – Tempos em que ocorreu a separação de cada fotocatalisador no meio com diuron padrão a 40mg/L.....	74
Tabela 12 - Análise de variância do planejamento experimental realizado com a amostra Ti	94
Tabela 13 - Análise de variância do planejamento experimental realizado com a amostra 90Ti	94
Tabela 14 - Análise de variância do planejamento experimental realizado com a amostra 70Ti	94
Tabela 15 - Análise de variância do planejamento experimental realizado com a amostra 50Ti	95
Tabela 16 - Micronutrientes do meio de cultivo	103
Tabela 17 - Macronutrientes do meio de cultivo	103

LISTA DE SIGLAS

3,4-DCA - 3,4-dichlooraniline;
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas;
ANOVA – Análises de variância;
ANVISA – Agência Nacional de Vigilância Sanitária;
BC – Banda de Condução;
BET – Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio;
BV – Banda de Valência;
CCT – Centro de Ciências e Tecnologias;
CI – Carbono Inorgânico;
CLAE - Cromatografia Líquida de Alta Eficiência;
COT – Carbono Orgânico Total;
CT – Carbono Total;
DDT – Diclorodifeniltricloroetano;
DRX – Difração de Raios X;
EDX – Composição Química por Fluorescência de Raios X;
EPA: Environmental Protection Agency;
FH – Fotocatálise Heterogênea;
GEEA – Grupo de Estudo de Ecossistemas Aquáticos;
GUS - Groundwater Ubiquity Score;
ICSD - Inorganic Crystal Structure Database;
ITP – Instituto de Tecnologia e Pesquisa;
JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards;
LabSMaC – Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos;
LEB – Laboratório de Engenharia Bioquímica;
LTRE – Laboratório de Tratamentos de Resíduos e Efluentes;
NPMs – Nanopartículas Magnéticas;
PA – Padrão Analítico;
POA – Processos Oxidativos Avançados;
UAEMa – Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais;
UAEQ – Unidade Acadêmica de Engenharia Química;
UNIT – Universidade Tiradentes;

LISTA DE SÍMBOLOS

% - Porcentagem;

$|\text{FK}|^2$ - Quadrado do valor absoluto do fator de estrutura;

\pm - Mais ou menos;

$^{\circ}\text{C}$ - Graus Celsius;

$^{\circ}\text{C/h}$ – Graus Celsius por Hora;

$^{\circ}\text{C/min}$ – Graus Celsius por minuto;

$\bullet\text{O}_2$ – Radical Superóxido;

$\bullet\text{OH}$ - Radical Hidroxila;

2^2+3 – Planejamento Fatorial de dois elevado a segunda, mais três pontos centrais;

A - fator de absorção;

C – Concentração;

C_0 – Concentração Inicial;

$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ - Etileno Glicol;

$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$ - Ácido Cítrico Monohidratado;

CdS – Sulfeto de Cádmio;

CE_{50} – Teste de Toxicidade (Bioensaio com *Raphidocelis subcapitata*);

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – Uréia;

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Nitrato de Cobalto II Hexahidratado;

CO_2 – Dióxido de Carbono;

Co^{2+} - Cobalto bivalente;

Co_2O_3 – Óxido de Cobalto;

CoFe_2O_4 - Ferrita de Cobalto;

Cu^{2+} - Cobre bivalente;

D_{BET} – Diâmetro médio equivalente (nm);

D_{hkl} – Diâmetro médio das partículas;

e^- - Elétron;

E - fator de extinção;

e^-/h^+ - Par elétron/lacuna;

emu. g^{-1} – Emu por Grama;

eV – Eletro-volt;

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ - Nitrato de Ferro Nonohidratado;

Fe^{2+} - Ferro bivalente;

Fe_2O_3 – Óxido de Ferrico;

Fe_3O_4 – Óxido de Ferro;

FK - fator de estrutura para o K-ésimo reflexão Bragg;

g.cm⁻³ – Grama por centímetro cúbico;
g.mol⁻¹ – Grama por mol;
g/L – Grama por Litro;
g/produto – Gramas por produto;
H₂O - Molécula de Água;
Hg – Mercúrio;
 $h\nu$ - fótons de luz UV-vis com energia;
 I_K - Intensidade de Bragg;
 I_{obs} e I_{calc} – Intensidades observadas e calculadas;
 k – Constante que depende da forma das partículas;
 K - os índices de Miller, h,k,l , para uma reflexão Bragg;
 K - Kelvins;
 K_{oc} - coeficiente de adsorção;
KV – Kilovolts;
LK - os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;
m²g⁻¹ – Metro quadrado por Grama;
mA – Miliamperes;
mg/L – Miligrama por Litro;
mg/mL – Miligrama por mililitro;
mL – Milímetro;
mL.g⁻¹ – Miligrama por grama;
mL/min – Mililitro por Minuto;
mmHg – Miligrama de mercúrio;
Mn²⁺ - Manganês bivalente;
N – Normal;
Ni²⁺ - Níquel bivalente;
nm – Nanômetros;
Ø - Função perfil da reflexão;
O₂ - Molécula de Oxigênio;
O_e - Magnetização de saturação moderada;
OH – Hidroxila;
P/P₀ - Pressão Relativa;
Pa.m³.mol⁻¹ – Pascal vezes metro cúbico por mol;
pH – Potencial Hidrogeniônico;
PK - Função Orientação Preferencial;
 s – Fator de Escala;
 S_{BET} – Área superficial determinada pelo método BET (m²/g);

SiO_2 – Dióxido de Silício;

Sr – Fator de rugosidade da superfície;

Tc - Tamanho de cristalito;

Ti, Fe e xTi – Denominação para TiO_2 , CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$;

$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ – Isopropóxido de Titânio IV;

TiO_2 - Dióxido de Titânio;

TiO_2 P25 Degusa - Dióxido de Titânio comercial da Degusa;

Vp - Volume do Poro;

x:y - Proporções mássicas;

Xe – Xenônio;

$x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ – Proporções mássicas entre Dióxido de Titânio e Ferrita de Cobalto;

y% - Porcentagem em massa de CoFe_2O_4 ;

y_{bi} – Intensidade do ‘*background*’ para o i-ésimo ponto;

y_{ci} - Intensidades calculadas pelo método de Bragg;

Zn^{2+} - Zinco bivalente;

ZnO – Óxido de Zinco;

ZnS – Sulfeto de Zinco;

β (20) – Largura na metade da altura do pico de difração (FWHM);

θ - Ângulo de difração;

λ – Comprimento de onda da radiação eletromagnética;

μm – Micrometro;

Φ_e - Relação estequiométrica oxidante/combustível;

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	20
1.1 Objetivo Geral	21
1.1.1 Objetivos específicos	21
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Agrotóxicos	23
2.2 Herbicida Diuron	24
2.3 Fotocatálise Heterogênea	27
2.4 Dióxido de Titânio (TiO ₂)	30
2.5 Ferrita de Cobalto (CoFe ₂ O ₄)	32
3 MATERIAIS E MÉTODOS	34
3.1 Local de Realização do Trabalho	34
3.2 1ª Etapa – Síntese e Caracterização dos Nanomateriais	35
3.2.1 Matéria-Prima	35
3.2.2 Síntese do TiO ₂ pelo Método Pechini	35
3.2.3 Obtenção da CoFe ₂ O ₄	36
3.2.4 Aferição do Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação	37
3.2.5 Síntese da Nanoestrutura Magnética xTiO ₂ :yCoFe ₂ O ₄ pelo Método Pechini	38
3.2.6 Caracterização dos Nanomateriais.....	38
3.2.6.1 Difração de Raios X (DRX) com Refinamento	39
3.2.6.1.1 Refinamento por Rietveld – TOPAS	39
3.2.6.2 Composição Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)	41
3.2.6.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)	41
3.3 Etapa 2 – Aplicação dos Nanomateriais no Processo de Fotocatálise Heterogênea ..	42
3.3.1 Materiais	42
3.3.2 Sistema Fotocatalítico	42
3.3.3 Teste de Adsorção	43
3.3.4 Reações de Fotocatálise Heterogênea	43

3.3.5 Procedimentos analíticos	46
3.3.5.1 Análise de Degradação do Diuron Padrão em solução aquosa	46
3.3.5.2 Análise de Mineralização do Diuron Padrão em solução aquosa	46
3.3.6 Teste Magnético.....	47
3.3.6.1 Comportamento das Partículas de TiO_2 e CoFe_2O_4 nas Nanoestruturas Magnéticas $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$	47
3.3.6.2 Tempo de Remoção da Nanoestrutura Magnética $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ do Meio Reacional por Magnetismo.....	47
3.3.6 Teste de Toxicidade CE_{50}	48
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
4.1 Caracterização dos Nanomateriais	50
4.1.1 Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação (t_{xT}).....	50
4.1.2 Difração de Raios X (DRX) com refinamento	52
4.1.2 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)	58
4.1.3 Análise Textural (BET)	59
4.2 Fotocatálise Heterogênea	63
4.2.1 Teste de Adsorção	63
4.2.2 Planejamento Experimental.....	64
4.2.3 Perfil Cinético de Degradação.....	67
4.2.4 Perfil Cinético de Mineralização	69
4.2.5 Teste Magnético.....	72
4.2.5.1 Comportamento das Partículas de TiO_2 e CoFe_2O_4 nas Nanoestruturas Magnéticas $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$	72
4.2.5.2 Tempo de Remoção da Nanoestrutura Magnética $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ do Meio Reacional por Magnetismo.....	74
4.2.6 Toxicidade CE_{50}	75
5 CONCLUSÕES.....	77
6 PERSPECTIVAS	79
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
APÊNDICE A.....	90

APÊNDICE B.....	92
APÊNDICE C.....	94
APÊNDICE D.....	96
APÊNDICE E.....	98
ANEXO I.....	101
ANEXO II.....	103
ANEXO III.....	104

1 INTRODUÇÃO

A produção agrícola atual sofre com a ocorrência de diversas pragas, como insetos, patógenos e plantas invasoras que causam perdas na colheita e consequentemente uma queda na produtividade. Para combater estes organismos, são empregados no plantio diversos tipos de agrotóxicos, tais como inseticidas, fungicidas, acaricidas, nematicidas, bactericidas, vermífugos e herbicidas, sendo este último o mais utilizado atualmente (Bohner *et al.* 2013).

Dentre os herbicidas que vem sendo intensivamente aplicados em culturas agrícolas para inibir o desenvolvimento e/ou provocar a morte das plantas daninhas em pré e pós-emergência, podemos destacar o diuron que é uma das substâncias mais comercializada e utilizada (Santos *et al.* 2013).

O diuron é uma substância herbicida, formulada com o princípio ativo N-(3,4-diclorofenil)-N,N-dimetilureia, o qual é considerado moderadamente tóxico e persistente no solo e na água, possuindo tempo de meia vida variando entre 1 mês a 1 ano dependendo das condições ambientais (Bernardes *et al.*, 2011). Devido a tal comportamento ao ser aplicado nos campos de cultivo, suas moléculas atingem com eficiência o solo, sendo em seguida lixiviadas para o ambiente aquático, poluindo os meios naturais e permanecendo por longos períodos de tempo (Santos *et al.* 2013; Soares, 2015). Dentro deste contexto, faz-se necessário o emprego de técnicas capazes de promover a total degradação e mineralização do diuron em meio aquoso. Um método que tem demonstrado ser altamente promissor na degradação frente a inúmeros poluentes considerados recalcitrantes é o processo de fotocatalise heterogênea utilizando o dióxido de titânio (TiO₂) como fotocatalisador (Azevedo, 2011; Rosa, 2014).

No processo fotocatalítico, o catalisador TiO₂ é utilizado na forma de finas suspensões com tamanho de partícula extremamente pequeno, o que dificulta a sua recuperação do meio catalítico, impossibilitando assim a reutilização do TiO₂ e consequentemente elevando um pouco o custo do processo (Merg, 2010). Uma estratégia que demonstra ser viável para contornar esse inconveniente é o desenvolvimento de nanocatalisadores magnéticos constituídos por meio da associação do TiO₂ a nanopartículas magnéticas, permitindo assim sua recuperação por método de separação magnética e posterior reutilização. Uma nanopartícula magnética bastante interessante para essa aplicação é a ferrita de cobalto

(CoFe_2O_4), pois a mesma tem alta coercitividade, magnetização de saturação e performance eletromagnética (Calero-Ddelc *et al.*, 2007). Além de apresentar propriedades magnéticas, luminescentes e mecânicas bastante superiores frente a outras partículas magnéticas.

1.1 Objetivo Geral

Sintetizar a nanoestrutura magnética, $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$, visando avaliar a sua eficiência na degradação do diuron padrão da Sigma Aldrich, com 98% de pureza, em solução aquosa, na concentração de saturação (40mg/L), por fotocatalise heterogênea e seu teor de remoção do meio catalítico por separação magnética.

1.1.1 Objetivos específicos

- Sintetizar o nanomaterial TiO_2 , na fase anatásio utilizando o método Pechini;
- Sintetizar o nanomaterial magnético CoFe_2O_4 utilizando o método de combustão;
- Sintetizar a nanoestrutura magnética, $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$, nas proporções mássicas x:y, 90:10; 70:30; 50:50, utilizando o método Pechini;
- Caracterizar os nanomateriais TiO_2 , CoFe_2O_4 , e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$, quanto a estrutura, morfologia e propriedades químicas;
- Avaliar a capacidade de adsorção do TiO_2 e determinar o tempo em que ocorre o equilíbrio de adsorção do diuron;
- Determinar a influência dos parâmetros operacionais, concentração do catalisador e pH do meio, no processo fotocatalítico utilizando um planejamento fatorial 2^2 com 3 pontos centrais;
- Avaliar a eficiência e atividade fotocatalítica dos nanomateriais TiO_2 , CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ na degradação e mineralização do herbicida diuron padrão, em meio aquoso, por fotocatalise heterogênea;
- Avaliar a eficiência da fotólise na degradação e mineralização do herbicida diuron padrão, em meio aquoso;
- Comparar a eficiência dos nanomateriais TiO_2 , CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$

com o fotocatalisador comercial TiO_2 P25 da Degusa, na degradação e mineralização do herbicida diuron padrão, em meio aquoso, por fotocatalise heterogênea;

- Avaliar a toxicidade do herbicida diuron padrão e do efluente tratado com a nanoestrutura magnética, $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$, na proporção mássica $x:y$ que apresentar o melhor resultado fotocatalítico, pela técnica CE_{50} ;
- Avaliar a eficiência de remoção da nanoestrutura magnética $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ do meio catalítico, com magnetismo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Agrotóxicos

Pesticidas ou Agrotóxicos, termo legal definido na Lei 7802/89 são substâncias ou mistura de substâncias utilizadas na produção, colheita ou no armazenamento de alimentos com o intuito de prevenir, destruir ou combater espécies indesejáveis que, de alguma maneira, possam interferir na produção, no processamento, armazenamento, transporte e estocagem de alimentos, produtos agrícolas em geral, madeira e produtos derivados de madeira (Anvisa, 2016).

A popularização dos agrotóxicos adveio durante a Segunda Guerra Mundial (1939), devido a descoberta do DDT [1,1,1-tricloro-2-bis-(pclorofenila)-etano], um organoclorado com alto poder inseticida que devido a sua elevada eficiência no combate às pragas, impulsionou a produção e o consumo de novos compostos organossintéticos, que somados a outras ferramentas tecnológicas, provocou uma mudança profunda no processo de produção agrícola, conhecida como “revolução verde” (Porto e Soares, 2011; Preza e Augusto, 2012; Souza *et al.*, 2005).

No Brasil a “revolução verde” principiou-se na década de 1960, provocando a modernização da agricultura brasileira por meio da implementação de uma nova dinâmica de produção agrícola, intensiva em tecnologias mecanizadas e no uso de agrotóxicos (Levigard e Rozemberg, 2004; Porto e Soares, 2011; Preza e Augusto, 2012). Como resultado desse processo, o consumo de insumos químicos na agricultura se intensificou consideravelmente, provocando impactos negativos ao meio ambiente e a saúde humana, devido os mesmos causarem contaminação do ar, água e solo (Sanches *et al.*, 2003; Santos *et al.* 2013).

Entre os diferentes componentes bióticos que sofrem contaminação por agrotóxicos os corpos d'água são um dos mais impactados, pois as atividades agrícolas por necessitarem de um elevado suprimento de água, normalmente se desenvolvem próximo a rios e lagos que acabam contaminados pelos agrotóxicos lixiviados nas águas provenientes das chuvas ou das irrigações nos sistemas de plantio (Cabrera *et al.*, 2008).

A presença desses agrotóxicos nas águas superficiais e subterrâneas é um dos principais focos de preocupação no meio científico, principalmente, quando a água é destinada para o consumo humano, pois tais substâncias possuem a

capacidade de interagir nocivamente com os organismos vivos e de se bioacumular ao longo da cadeia alimentar provocando efeitos tóxicos aos organismos vivos (Dores e Freire, 2001; Santos *et al.*, 2013).

Os efeitos tóxicos causados por exposição aos agrotóxicos relatados na literatura são diversos, tais como alterações comportamentais, malformações, mudanças nas taxas de crescimento e reprodução, problemas respiratórios, alergias e irritações cutâneas, manchas na pele, depressão, falhas de memória e até mesmo câncer (Arias, 2007; Cabrera *et al.*, 2008). Entretanto tais efeitos não podem ser generalizados, pois os agrotóxicos compreendem atualmente uma larga variedade de substâncias químicas com diferentes grupos funcionais e, conseqüentemente, com diferentes modos de ação, biotransformação e eliminação, sendo necessário por isso considerar cada caso particularmente (Souza, 2006).

2.2 Herbicida Diuron

Dentre os principais agrotóxicos empregados atualmente na agricultura, destacam-se os inseticidas, fungicidas e herbicidas, sendo este ultimo o mais utilizado no mundo (Martins, 2013; Santos *et al.*, 2013).

Os herbicidas são substâncias químicas formuladas com a função de inibir o desenvolvimento e/ou provocar a morte das plantas daninhas. Entretanto devido à toxicidade dos seus ingredientes ativos e/ou das substâncias que compõem a formulação comercial, também podem afetar direta ou indiretamente organismos de outros reinos (Camponogara, 2014; Santos *et al.*, 2013).

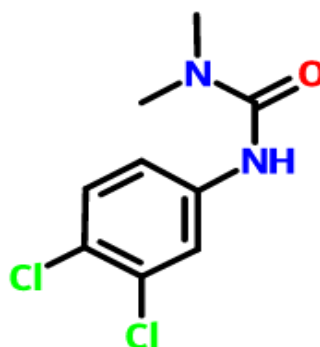
Devido a isso, diversas pesquisas têm sido realizadas para avaliar o comportamento dessas substâncias no meio ambiente e o seu potencial poluente, os quais são determinados com base nas características físico-químicas, ambientais e toxicológicas dos ativos de cada composto e nos índice de vulnerabilidade de águas subterrâneas (*Groundwater Ubiquity Score*, GUS), métodos de GOSS e critérios da Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (EPA) (Ferracini, 2001).

Uma das substâncias herbicidas relatadas nas pesquisas como um potencial poluente que contamina seriamente o ambiente, é o diuron (1-(3,4-diclorofenil)-3,3-dimetilurea) (Oturán *et al.*, 2011; Santos *et al.*, 2013).

O diuron (Figura 1), pertence à família das fenilamidas e a subclasse das fenilureas e atualmente é um dos compostos mais utilizados, tanto em áreas

agrícolas como em áreas não agrícolas, no controle de uma larga faixa de plantas daninhas, de folhas largas e gramíneas, que é realizado através do bloqueio da transferência de elétrons no fotossistema II da fotossíntese impedindo assim, a produção do oxigênio e o crescimento de plantas e micro-organismos (Sanches, 2014).

Figura 1 - Estrutura plana do diuron



Fonte - MCULE (2017).

No Brasil a aplicação do diuron é normalmente realizada em culturas de cana-de-açúcar, citros, café, algodão, abacaxi, videira, cacau, banana, alfafa e seringueira através da sua pulverização no solo (Nortox, 2017). A sua aplicação por este método não apresenta um potencial contaminante do ar, pois devido a sua baixa constante de Henry e sua pressão de vapor, as moléculas não tendem a se volatilizar e se dispersar (Soares, 2015). Entretanto ao ser aplicado nos campos de cultivo, suas moléculas por possuírem um alto coeficiente de adsorção (K_{oc}) e serem solúveis em água atingem com eficiência o solo e os corpos hídricos, permanecendo por longo período, devido as suas características recalcitrantes e tempo de meia vida elevado (Tabela 2) (Sanches, 2014; Santos *et al.*, 2013; Soares, 2015).

Tabela 1 - Propriedades físico químicas do diuron

Propriedades	Valores
Massa Molar (g.mol^{-1})	233,1
Massa Específica (g.cm^{-3})	1,194
Solubilidade em água (25°C) (g.m^{-3})	42
Pressão de vapor (20°C) (mmHg)	$6,90 \times 10^{-8}$
Constante de Henry ($\text{Pa.m}^3.\text{mol}^{-1}$)	$5,10 \times 10^{-5}$
Coeficiente de adsorção K_{oc} (mL.g^{-1})	480

Fonte - adaptado de Chemicalize (2017) e Ferracini (2001).

Tabela 2 - Características recalcitrantes e tempo de meia vida do diuron

Parâmetros	Tempo Estimado (dias)
Meia vida de fotólise em água (25°C)	2180
Meia vida de fotólise em solo	173
Degradação Aeróbica em solo	372
Degradação Anaeróbica em solo	995
Meia vida de dissipação no campo	99,9-134

Fonte - Soares (2015).

Essa capacidade do diuron de permanecer por longo tempo no solo e principalmente na água (superficial e subterrânea) e o seu uso intensivo na agricultura tem despertado preocupação na comunidade científica, que por sua vez vem desenvolvendo diversos estudos, a fim de avaliar: a sua interação com o solo e o ambiente aquático, para determinar o seu potencial poluente (Britto *et al.*, 2012; Ferracini, 2001), a sua toxicidade (Botelho *et al.*, 2011; Silva *et al.*, 2010; Silva *et al.*, 2013) e métodos de remoção das suas moléculas (Cruz *et al.*, 2011; Bernardes *et al.*, 2011).

Muitas pesquisas científicas que vêm sendo realizadas nas últimas décadas têm por objetivo desenvolver métodos para a remoção total do diuron das águas residuais, pois além de ser um componente classificado como tóxico e muito perigoso pela agência de proteção ambiental norte-americana (EPA), como prioritariamente perigoso pela Comissão Europeia e medianamente tóxico pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) os seus principais subprodutos de degradação, 3-4-dicloroanilina, 3- (3,4-diclorofenilureia) e 3- (3,4-diclorofenil)-1-metilureia são significativamente mais tóxicos (Carrier *et al.*, 2009; Martins, 2013; Oturan *et al.*, 2011). Dessa forma para que ocorra total remoção do diuron do meio aquático se faz necessário o desenvolvimento de técnicas de tratamento capaz de promover a sua completa mineralização (Martins, 2013).

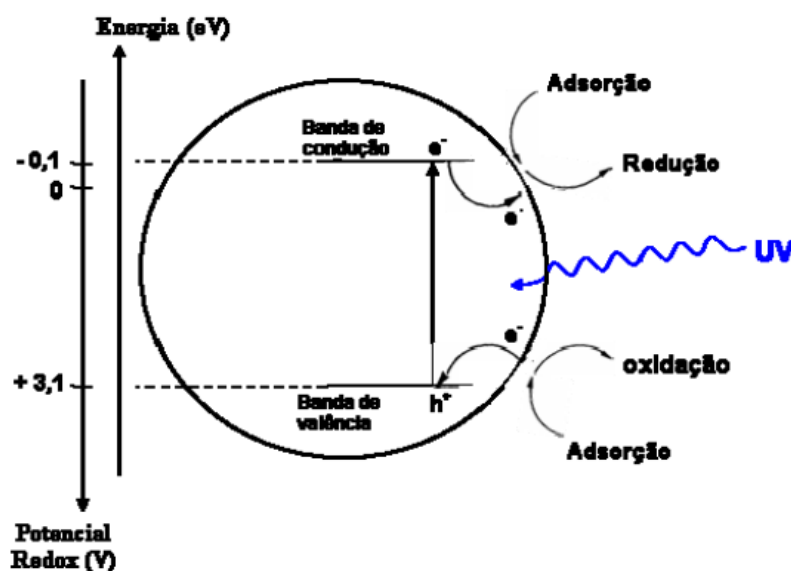
Entre as metodologias conhecidas para o tratamento de contaminantes orgânicos, como é o caso das moléculas do diuron e dos seus subprodutos, o processo de fotocatalise heterogênea têm sido foco de muitos estudos, por demonstrarem boa eficiência na degradação e mineralização de substratos recalcitrantes (Bernardes *et al.*, 2011).

2.3 Fotocatálise Heterogênea

O processo de fotocatalise heterogênea (FH) pertence à classe dos Processos Oxidativos Avançados (POA), cujo processo fotocatalítico é fundamentado no emprego de um catalisador semiconductor (geralmente óxidos metálicos), o qual apresenta estrutura eletrônica caracterizada por uma banda de valência (BV) preenchida e uma banda de condução (BC) vazia (Luz, 2011; Montagner *et al.*, 2005; Mourão *et al.*, 2009).

Quando o catalisador é exposto a fótons de luz UV-vis com energia ($h\nu$) igual ou superior a energia do seu *band gap* (descontinuidade de energia) região existente entre as bandas de valência (BV) e bandas de condução (BC)), o mesmo é ativado provocando a transferência de um elétron da BV para a BC, gerando um par elétron/lacuna (e^-/h^+) em sua superfície que pode seguir por dois caminhos distintos (Figura 2 e 3), os quais determinarão a eficiência do processo fotocatalítico (Almeida, 2012; Armoa, 2007; Luz, 2011; Mourão *et al.*, 2009).

Figura 2 - Caminho realizado quando o par e^-/h^+ constitui sítios superficiais efetivamente ativos

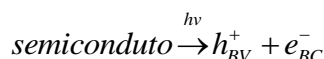


Fonte - Armoa (2007).

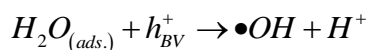
Um dos caminhos que o par elétron/lacuna (e^-/h^+) gerado segue é de constituir sítios superficiais efetivamente ativos. Neste caminho a lacuna (h^+) pode oxidar a molécula orgânica formando R^+ ou induzir a captura do elétron da hidroxila

(OH) ou da molécula de água (H₂O) formando o radical hidroxila (•OH), e o elétron (e⁻) pode induzir a formação de radicais, como por exemplo, o radical superóxido (•O₂⁻) que é formado pela reação do elétron foto gerado com moléculas de oxigênio (O₂) adsorvidas na superfície do semicondutor ou dissolvidas na água (Cervantes *et al.*, 2009). O radical (•OH) após ser formado captura o elétron da molécula eletrodoadora, que poderá sofrer cisão em fragmentos cada vez menores levando à geração de subprodutos, e o radical superóxido (•O₂⁻) após ser formado atua transferindo o seu elétron excedente para as moléculas eletrorreceptoras, que também sofrem cisões, até que o elétron excedente seja recebido por uma espécie eletro-deficiente (Almeida, 2012). Estes fenômenos são representados nas reações de 1 a 6 (Armoa, 2007; Ferreira, 2005):

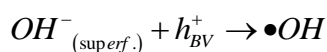
Reação 1. Geração do par elétron/buraco na interface.



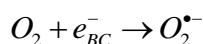
Reação 2. Oxidação da água ocasionando geração do radical hidroxila.



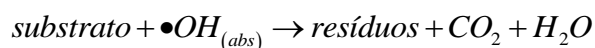
Reação 3. Oxidação de íons hidroxila ocasionando geração do radical hidroxila.



Reação 4. Redução de oxigênio molecular resultando em oxigênio radicalar.



Reação 5. Oxidação do substrato por espécies radicalares promovendo mineralização.



Reação 6. Oxidação do substrato por buracos na banda de valência promovendo mineralização.

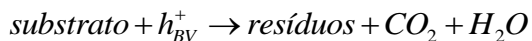
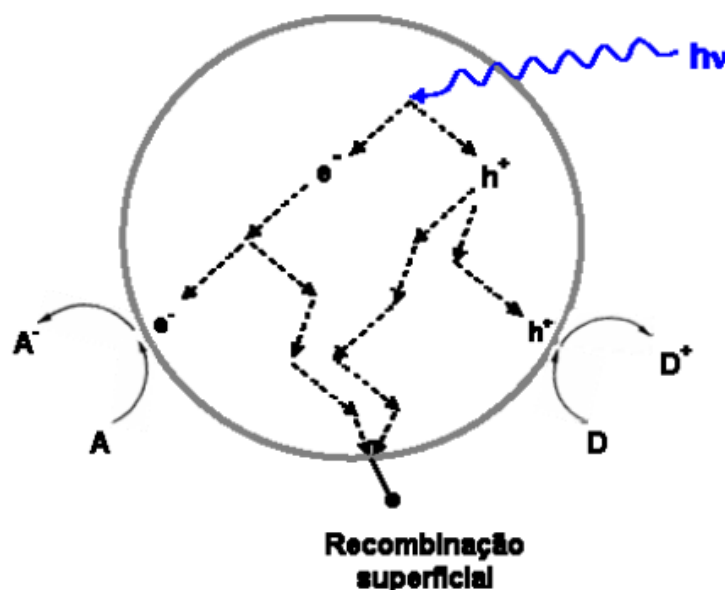


Figura 3 - Caminho realizado quando o par e-/h+ sofre recombinação



Fonte - Armoa (2007).

O outro caminho que o par elétron/lacuna (e^-/h^+) gerado pode seguir é o de recombinação. Neste caminho os sítios efetivos de óxido-redução não se constituem em função da recombinação do par elétron/buraco que pode ocorrer devido os fenômenos de oxidação e redução, que acontecem na superfície da partícula, serem separados apenas por alguns ângstroms de distância. Essa recombinação entre os elétrons deslocados para a banda de condução e os respectivos buracos pode ser amenizada pela presença de um agente oxidante ou de um agente sequestrante de elétrons no meio fotocatalítico, sendo em geral o próprio oxigênio o agente sequestrante de elétrons que atua retirando os elétrons da superfície do semicondutor (Armoa, 2007).

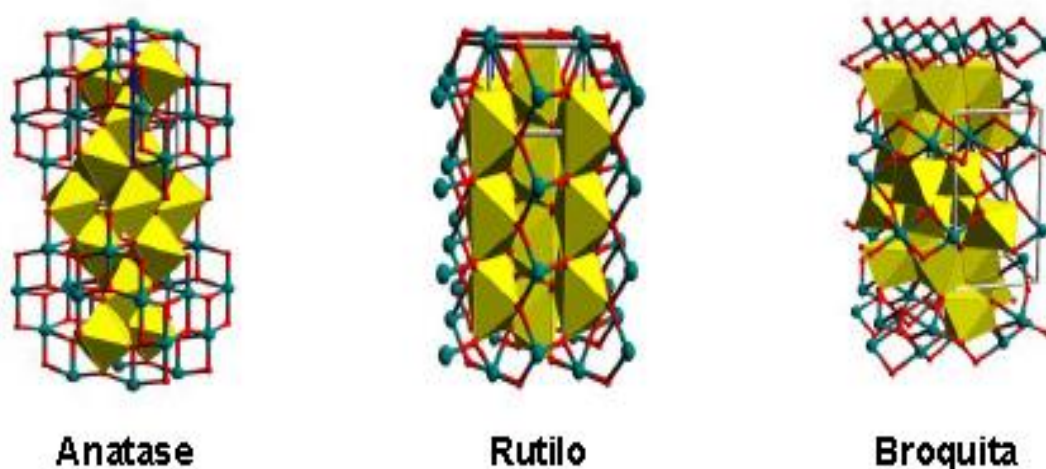
Os catalisadores normalmente utilizados nesses processos fotocatalíticos, para a degradação de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, são óxidos de metais de transição, tais como Fe_2O_3 , ZnO , ZnS , CdS e TiO_2 , em que o dióxido de titânio é o mais comumente empregado devido apresentar superioridade

no que se refere à atividade fotocatalítica frente a outros semicondutores estudados, além de apresentar custo relativamente acessível e ser não tóxico (Montagner *et al.*, 2005).

2.4 Dióxido de Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio ou titânia (TiO_2) é encontrado na natureza sob a forma de três diferentes fases (Figura 4): rutilo (tetragonal), anatásio (tetragonal) e broquita (ortorrômbico), sendo os dois primeiros mais comuns (Batista, 2010). O rutilo é o polimorfo mais estável termodinamicamente e o mais facilmente encontrado na natureza, podendo ser obtido a partir da conversão do anatásio, que, por sua vez é o polimorfo que apresenta a maior fotoatividade e é estável em escala nanométrica (tamanhos de cristalito inferiores a 11 nm) (Feltrin *et al.*, 2013; Ribeiro *et al.*, 2010).

Figura 4 - Estruturas polimórficas do TiO_2



Fonte - Batista (2010).

O TiO_2 é considerado um material muito versátil, por possuir propriedades que possibilita o seu emprego em um grande número de processos industriais distintos. Dentre os quais podem-se destacar a produção de tintas e revestimentos, plásticos, papéis e tintas de impressão, produtos farmacêuticos, alimentos, cosméticos, células solares para a produção de hidrogênio e fotocatalisadores (Feltrin *et al.*, 2013; Neris, 2014).

As principais propriedades do TiO_2 responsáveis por tal versatilidade são as suas características elétricas e óticas, a sua boa resistência mecânica, baixa toxicidade em seres humanos, estabilidade em meio aquosos e em uma ampla faixa de pH, alto índice de refração a luz visível, semicondutância fotossensível, além de seu baixo custo (Filho, 2007; Neris, 2014).

Entre as diversas aplicações do TiO_2 , o seu emprego como fotocatalisador em processos de tratamentos ambientais como a degradação de compostos orgânicos em correntes de ar e em sistemas aquosos vem demonstrando ser bastante atrativo a nível industrial, pois nos diversos estudos que tem sido reportados na literatura (Borges *et al.*, 2016; Silva *et al.*, 2013; Teran, 2014), sua ação fotocatalítica tem apresentado boa eficácia na degradação de muitos produtos orgânicos perigosos, à temperatura ambiente, demonstrando assim ser em muito casos mais eficiente nos tratamentos ambientais, do que a maioria das técnicas tradicionais usadas para este fim (Feltrin *et al.*, 2013; Galeano, 2013).

A degradação dos compostos orgânicos poluentes, nos tratamentos fotocatalíticos com o TiO_2 , ocorre quando o mesmo é fotoativado através de uma fonte de luz visível que emita um comprimento de onda com um nível de energia maior ou igual ao seu valor de band gap (3,0 eV para o rutilo e 3,2 eV para o anatásio) provocando o deslocamento dos elétrons da banda de valência para a banda de condução (Filho, 2007).

A maior fotoatividade é apresentada pelo anatásio, devido o mesmo ser o polimorfo que possui maior área superficial em razão da sua estrutura alongada e de maior volume, tamanho de partículas em escala manométrica e maior capacidade de adsorção por conta da sua alta densidade de sítios ativos (Costa *et al.*, 2006).

Dessa forma o TiO_2 que normalmente é utilizado nos estudos de degradação de compostos orgânicos por via fotocatalítica, é constituído apenas por anatásio ou por uma mistura de anatásio e rutilo, com o anatásio presente em maior proporção, como é o caso do TiO_2 P-25 da Degussa, formado basicamente de 70% de anatásio e 30% de rutilo (Teran, 2014).

Embora os tratamentos fotocatalíticos mediados por TiO_2 venham apresentado boa eficiência na degradação de inúmeras espécies químicas de relevância ambiental, ainda não é considerado um método geral e livre de problemas, possuindo assim vários inconvenientes de ordem prática que tem dificultado a sua consolidação como alternativa de tratamento em grande escala

(Clausen e Takashima, 2007; Kunz *et al.*, 2002). Entre esses os inconvenientes, tem-se a dificuldade de remoção do TiO_2 do meio catalítico, em razão de o mesmo ser utilizado na forma de finas suspensões com tamanho de partícula extremamente pequeno, o que dificulta o processo de filtração, impossibilitando a recuperação e reutilização do TiO_2 , elevando o custo do processo (Merg *et al.*, 2010). Uma estratégia que demonstra ser viável para contornar esse inconveniente é o desenvolvimento de nanoestruturas particuladas a base de TiO_2 e de partículas com características magnéticas que permitam a sua recuperação separação do meio catalítico por separação magnética e a sua posterior reutilização.

Entre os diversos materiais magnéticos que podem ser empregados no desenvolvimento dessas novas nanoestruturas a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) demonstra ser bastante viável, devido à sua alta magnetização de saturação, dureza mecânica e excelente estabilidade química.

2.5 Ferrita de Cobalto (CoFe_2O_4)

As ferritas são cerâmicas ferrimagnéticas, agrupadas, de acordo com a sua estrutura cristalina, nas classes espinélio, hexagonal e granada. A classe espinélio é constituídas por uma mistura de óxidos metálicos, nos quais 70% de sua composição total é formada por óxido de ferro (Fe_2O_3), ou simplesmente hematita e os 30% restantes é constituído de óxidos de outros metais de transição interna e/ou externa divalente e trivalente (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Zn^{2+}) (Costa *et al.*, 2011; Valenzuela, 1994).

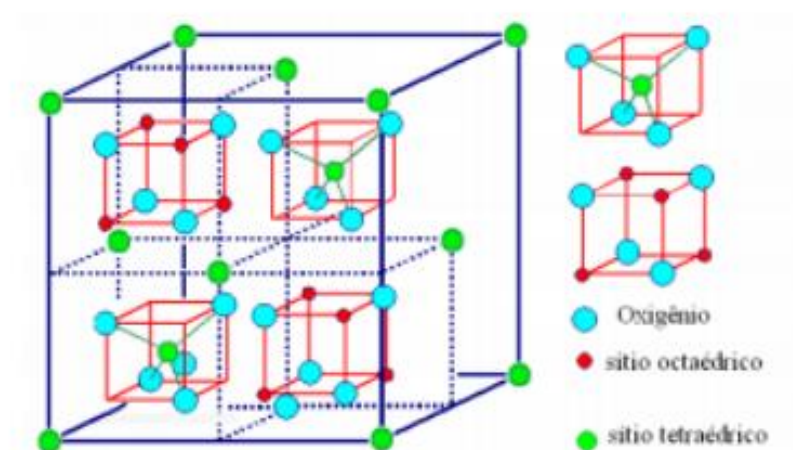
A configuração da ferrita do tipo espinélio é composta por um arranjo cubico de íons de oxigênios compacto com 64 sítios de coordenação tetraédrica e 32 sítios de coordenação octaédrica, no qual a ocupação desses sítios depende do tipo de cátion, do método de preparação e das condições de tratamento térmico (Ribeiro, 2005).

A ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) é uma da ferritas pertencente a classe da ferritas espinélio, em que a sua distribuição de cátions nos sítios configuram sua estrutura como um tipo de espinélio invertido ou parcialmente invertido (Valenzuela, 1994).

Devido as suas propriedades de magneto-resistência e magneto-ótica, além da sua alta coercividade (5400 Oe), magnetização de saturação alta, notável

estabilidade química e dureza mecânica as ferritas de cobalto apresentam um grande interesse tecnológico (Tirosh *et al.*, 2006).

Figura 5 – Estrutura do espinélio ferrita de cobalto



Fonte - Valenzuela (1994).

Tal comportamento da CoFe_2O_4 permite o emprego das mesmas em diversos seguimentos tecnológicos, tais como petróleo, biocombustíveis, engenharia biomédica, indústria automotiva, eletrocatalise, células de combustível, cosméticos, oxidação seletiva, reações de transesterificação e esterificação para biodiesel (Rodríguez e Fernandez García, 2007; Santos *et al.* 2010).

Uma nova área que vem apresentando interesse na utilização da ferrita de cobalto atualmente, devido a sua propriedade magnética, e vem crescendo exponencialmente é a de fotocatalise com sistemas catalíticos recicláveis, pois a possibilidade de recuperação dos fotocatalisadores do meio reacional para posterior utilização é bastante interessante e mostra-se como uma grande vantagem destes sistemas (Senapati *et al.*, 2012).

Para o desenvolvimento de sistemas de fotodegradação utilizando fotocatalisadores recicláveis com bom desempenho é necessário a elaboração de catalisadores magnéticos em formatos que apresentem alta área superficial e uma fase com boa atividade fotocatalítica. Com isso os estudos científicos que vem sendo realizados vem sintetizando materiais nanoparticulados a base de nanoferritas e nanopartículas de TiO_2 (Yang *et al.*, 2017; Shih *et al.* 2015; Neris, 2014).

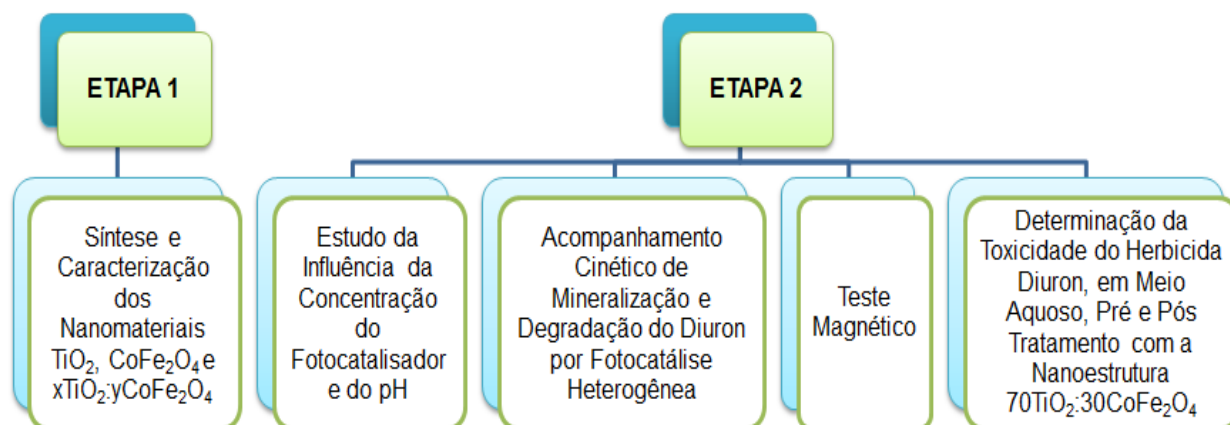
3 MATERIAIS E MÉTODOS

A pesquisa foi realizada em duas etapas, as quais estão resumidamente apresentadas no fluxograma ilustrado na Figura 6.

A 1ª Etapa foi composta pelos processos de síntese dos nanomateriais TiO_2 , CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e caracterização dos mesmos quanto a estrutura, morfologia e propriedades químicas.

A 2ª Etapa foi constituída pelo estudo da influência do pH e da concentração do fotocatalisador, no meio reacional, pela acompanhamento cinético de mineralização e degradação do diuron padrão da Sigma Aldrich, com 98% de pureza, na concentração de saturação (40mg/L) em meio aquoso por fotocatalise heterogênea utilizando os nanomateriais (TiO_2 , CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$), pelo teste de magnetismo e pela análise de toxicidade do herbicida diuron padrão, em meio aquoso, pré e pós-tratamento com o nanosistema $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ na proporção mássica x:y que apresentou a melhor comportamento magnético e fotocatalítico.

Figura 6 - Fluxograma das etapas desenvolvidas durante a pesquisa



Fonte - Autoria própria (2017).

3.1 Local de Realização do Trabalho

A 1ª Etapa da pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Síntese de Materiais Cerâmicos (LabSMaC) da Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais (UAEMA) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A 2ª Etapa da pesquisa foi desenvolvida no Laboratório de Tratamentos de Resíduos e Efluentes (LTRE) no Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), em Aracaju – SE.

3.2 1ª Etapa – Síntese e Caracterização dos Nanomateriais

3.2.1 Matéria-Prima

Para as sínteses dos nanomateriais utilizados no processo de fotocatalise heterogênea (TiO_2 , CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$), foram utilizados os reagentes descritos na Tabela 3.

Tabela 3 - Reagentes Utilizados no Processo de Síntese do TiO_2 , CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$

Reagentes	Fórmula Molecular	Massa Molar (g/gmol)
Isopropóxido de titânio IV	$\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$	284,22
Ácido cítrico monohidratado	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	210,14
Etileno glicol	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$	62,07
Nitrato de ferro nonohidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	404
Nitrato de cobalto II hexahidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	291,03
Uréia	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	60,06

Fonte - Autoria própria (2017).

3.2.2 Síntese do TiO_2 pelo Método Pechini

O processo de síntese do TiO_2 foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967) e as condições utilizadas no processo de síntese do TiO_2 na fase anatásio foram determinadas com base em testes experimentais.

No processo de obtenção do TiO_2 foi formado inicialmente um sistema contendo citrato de titânio, por meio da reação entre o ácido cítrico e o isopropóxido de titânio na proporção 3:1 em mol. Posteriormente o sistema foi aquecido a 70°C e em seguida foi adicionado o etileno glicol na proporção 60:40% em massa, para promover a polimerização pela reação de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etileno glicol. Após a polimerização, conduzida à temperatura de 120°C , ocorreu a

formação de uma resina límpida e bastante viscosa que foi pirolisada em forno mufla FDG 3P-S, à temperatura de 400°C/h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min, resultando na formação do “puff” (polímero pirolisado) e na liberação de parte da matéria orgânica.

O “puff” obtido foi desaglomerado por moagem em almofariz de ágata, peneirado em malha ABNT 325 (abertura 45 µm) e calcinado em forno mufla EDG 3P-S, a 500°C/h com taxa de aquecimento de 10°C/min, para completa eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion metálico. O material obtido foi então caracterizado quanto à estrutura, morfologia, propriedades químicas, magnéticas e físicas. Os cálculos estequiométricos realizados para a síntese do TiO_2 se encontram detalhados no Apêndice A.

Figura 7 - Resina, puff e TiO_2 formados durante o processo Pechini



3.2.3 Obtenção da CoFe_2O_4

Para a síntese da CoFe_2O_4 , a composição inicial da solução foi baseada na valência total dos agentes oxidantes e redutores, utilizando conceitos da química dos propelentes e explosivos de modo a favorecer a relação estequiométrica oxidante/combustível, $\Phi_e = 1$ (Jain *et al.*, 1981), para se estabelecer a estequiometria da fase de interesse.

A mistura redox entre o nitrato de cobalto e a ureia (combustível) foi submetida ao aquecimento direto em um reator cônico projetado para síntese de combustão em escala piloto (Costa e Kiminami, 2012). O recipiente utilizado no processo reativo era de aço inox com capacidade de produção em batelada de 200 g/produto, como ilustrado na Figura 8.

Figura 8 – Reator utilizado na reação de combustão para a obtenção da CoFe_2O_4



Fonte - Autoria própria (2017).

O material resultante da reação foi obtido na forma de flocos porosos, os qual foi desaglomerado por moagem em almofariz de ágata e peneirado em malha ABNT 325 (abertura 45 μm). Em seguida foi caracterizado quanto à estrutura, morfologia, propriedades químicas, magnéticas e físicas. Os cálculos estequiométricos realizados para a síntese do TiO_2 se encontram detalhados no Apêndice B.

3.2.4 Aferição do Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação

A temperatura de reação foi medida em um intervalo de tempo de 5 em 5 segundos entre cada medição, de forma *online*, de acordo com a calibração do aparelho e seu *software* de registro. Para tal procedimento foi feito uso de um pirômetro de infravermelho (Raytek, modelo RAYR31 $\pm 2^\circ\text{C}$).

O início da medição da temperatura de reação foi efetuado após a dissolução total dos reagentes, e o final da medição da temperatura de reação foi medida 5 segundos após atingir a temperatura máxima da chama de combustão.

O pirômetro possui precisão para medir temperaturas no intervalo de 250°C a 1700°C , e o mesmo registra automaticamente a máxima temperatura alcançada durante a combustão. O tempo da síntese de combustão foi medido através de um cronômetro digital (marca Technos).

A partir dos dados coletados foram plotados gráficos, os quais permitiram

determinar o tempo total da síntese, tempo de chama e a temperatura máxima da reação.

3.2.5 Síntese da Nanoestrutura Magnética $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ pelo Método Pechini

O processo de síntese da nanoestrutura magnética $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foi realizado de acordo com a metodologia proposta por Pechini (1967) com modificações.

No processo de síntese do nanosistema magnético $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram produzidos nanomateriais com três proporções mássicas $x:y$ distintas (90:10; 70:30 e 50:50), em que x e y corresponde ao percentual mássico do TiO_2 e da CoFe_2O_4 , respectivamente, obtidos no produto final.

A síntese foi realizada seguindo a mesma metodologia descrita no item 3.2.2 com uma pequena alteração na etapa de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etileno glicol. Nessa etapa foi adicionado $y\%$ em massa de CoFe_2O_4 , ao sistema proporcionando a formação de uma resina escura e bastante viscosa que foi pirolisada em forno mufla FDG 3P-S, à temperatura de 400°C/h com uma taxa de aquecimento de 10°C/min , resultando na formação do “puff” (polímero pirolisado) e na liberação de parte da matéria orgânica.

O “puff” obtido foi desaglomerado por moagem em almofariz de ágata, peneirado em malha ABNT 325 (abertura $45\ \mu\text{m}$) e calcinado em forno mufla EDG 3P-S, a 500°C/h com taxa de aquecimento de 10°C/min , para completa eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion metálico. O material obtido foi então caracterizado quanto à estrutura, morfologia, propriedades químicas, magnéticas e físicas. Os cálculos estequiométricos realizados para a síntese do nanosistema magnético $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram os mesmos realizados para a obtenção do TiO_2 na fase anatásio e se encontram detalhados no Apêndice A.

3.2.6 Caracterização dos Nanomateriais

As amostras dos nanomateriais TiO_2 , CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ foram denominadas de Ti, CoF e xTi ($x = 90, 70$ e 50), respectivamente, e foram caracterizadas por meio das técnicas: Difração de Raios X (DRX) com refinamento, Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX) e Análise Textural (BET).

3.2.6.1 Difração de Raios X (DRX) com Refinamento

A determinação das fases presentes, cristalinidade e o tamanho de cristalito foram determinados a partir dos dados de difração utilizando um difratômetro de raios X da BRUKER (modelo D2 Phaser, radiação Cu-K α), operando com tubo de alvo de cobre a uma tensão de 30,0 KV e 10,0 mA de corrente, com detector de 55D160.

Para a determinação das fases existentes foi utilizado os programas (Pmgr e Pcpdwin) da SHIMADZU com os bancos de dados JCPDS e ICSD. A cristalinidade foi determinada a partir da razão entre a área integrada do pico referente à fase cristalina e a área referente à fração amorfa, utilizando o “*software*” DIFRAC.EVA.

O tamanho médio de cristalito foi calculado a partir da linha de alargamento de raios X (d_{311}) por meio da deconvolução da linha de difração secundária do cério policristalino (utilizado como padrão) utilizando-se a Equação 1 de Scherrer (Sekar e Halliyal, 1998) e o “*software*” DIFRAC.EVA.

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

onde:

D_{hkl} – diâmetro médio das partículas;

k – constante que depende da forma das partículas;

λ – comprimento de onda da radiação eletromagnética;

θ - ângulo de difração;

β (2 θ) – largura na metade da altura do pico de difração (FWHM).

3.2.6.1.1 Refinamento por Rietveld – TOPAS

De posse dos dados de difração de raios X foi feito o refinamento dos parâmetros estruturais pelo método de Rietveld (Rietveld, 1967), usando o programa DIFRAC.TOPAS, sendo possível assim, determinar a quantidade de cada fase presente nos nanomateriais TiO₂, CoFe₂O₄ e xTiO₂:yCoFe₂O₄.

O padrão de difração de um material policristalino pode ser pensado como uma coletânea de reflexões, cada um tendo uma altura de pico, posição do pico,

largura, e a área integrada é proporcional à intensidade de Bragg I_K , onde K corresponde ao índice de Miller da reflexão h,k,l. A variável I_K é proporcional ao quadrado do valor absoluto do fator de estrutura $|F_K|^2$. O método Rietveld tem a particularidade de resolver picos sobrepostos e para isto é necessário que se tenha primeiramente um modelo de partida. O método Rietveld, portanto, se constitui num refinamento de estrutura.

Tipicamente, muitas reflexões Bragg contribuem para a intensidade y_i , observado a qualquer ponto escolhido, i, no padrão de difração. As intensidades calculadas y_{ci} são feitas a partir dos valores calculados de F_K , a partir de um modelo de estrutura pela soma das contribuições calculadas das reflexões vizinhas Bragg, mais o “background”, conforme a Equação 2.

$$Y_{ci} = s \sum LK |F_K|^2 \emptyset (2_{\emptyset i} - 2_{\emptyset K}) P_K A S_r E + Y_{bi} \quad (2)$$

Sendo:

s - fator de escala

K - os índices de Miller, h,k,l, para uma reflexão Bragg;

LK - os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

\emptyset - função perfil da reflexão;

P_K - função orientação preferencial;

A - fator de absorção;

S_r - fator de rugosidade da superfície;

E - fator de extinção;

F_K - fator de estrutura para o K-ésimo reflexão Bragg;

y_{bi} - intensidade do “background” para o i-ésimo ponto

O refinamento de estrutura está baseado na minimização da soma dos quadrados da diferença entre a intensidade calculada e observada, para cada ponto do padrão de difração. Este método necessita previamente da estrutura cristalina para todas as fases envolvidas na mistura. O erro residual a ser minimizado é dado pela Equação 3:

$$S_y = \sum w_i (I_{obs} - I_{calc})^2 \quad (3)$$

onde: I_{obs} e I_{calc} são as intensidades observadas e calculadas para cada passo, respectivamente, e $w_i = 1/I_{obs}$.

3.2.6.2 Composição Química por Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (EDX)

A análise semi-quantitativa dos óxidos e elementos presentes nas amostras foi determinada através da aplicação de raios X na superfície da amostra e posterior análise dos raios X fluorescentes emitidos em equipamento EDX 720 da SHIMADZU.

3.2.6.3 Análise Textural por Adsorção de Nitrogênio (BET)

A medida de área superficial dos nanomateriais foi realizada pelo método de adsorção de nitrogênio/hélio, desenvolvido por Brunauer, Emmett e Teller (BET), utilizando um Equipamento modelo NOVA 3200, marca Micromeritics.

Esta técnica também foi usada para determinar o tamanho médio de aglomerados de partículas (diâmetro esférico equivalente) por meio da Equação 4 (Reed, 1996):

$$D_{BET} = \frac{6}{S_{BET} - \rho} \quad (4)$$

onde:

D_{BET} é o diâmetro médio equivalente (nm);

S_{BET} é área superficial determinada pelo método BET (m^2/g);

ρ é densidade teórica (g/cm^3);

6 é um fator calculado experimentalmente e adotado para partículas de formato consideradas esféricas e sem rugosidade.

O diâmetro médio superficial é importante para caracterizar materiais como os materiais adsorventes e catalisadores sólidos. O volume e o diâmetro de poro foram determinados pela teoria desenvolvida por Brunauer, Joyner e Halenda (BJH).

3.3 Etapa 2 – Aplicação dos Nanomateriais no Processo de Fotocatálise Heterogênea

3.3.1 Materiais

Nesta etapa foram utilizados hidróxido de sódio e ácido clorídrico, ambos a 1N, para corrigir o pH do meio reacional, o diuron padrão da Sigma Aldrich, com 98% de pureza, na concentração de saturação (40mg/L), e os nanomateriais TiO_2 , TiO_2 P25 Degusa, CoFe_2O_4 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ e como fotocatalisadores.

3.3.2 Sistema Fotocatalítico

O sistema reacional (Figura 9) foi constituído de uma câmara de madeira, no qual foi posicionado, em seu interior um reator cilíndrico do tipo batelada, de vidro Pyrex, medindo 9,5 cm de altura e 7 cm de diâmetro, com volume total de 250 mL, encamisado, equipado com um agitador mecânico, Fisatom 713D, e um banho termostático acoplado (TECNAL TEC-BIO-LiGHT), a fim manter o sistema homogeneizado e com temperatura constante em 30°C.

A radiação ultravioleta foi proporcionada por uma lâmpada de vapor de mercúrio de alta pressão 125W (SYLVANIA, HSL-BW), sem o bulbo protetor original, posicionada horizontalmente, 1 cm acima do reator.

Figura 9 - Sistema reacional utilizando no processo de fotocatalise heterogênea



Fonte - Autoria própria (2017).

3.3.3 Teste de Adsorção

Os testes de adsorção foram realizados com o intuito de verificar se há remoção do herbicida diuron padrão (40mg/L) por adsorção, a quantidade removida do meio e o tempo que ocorre a máxima adsorção.

Os testes foram conduzidos no sistema fotocatalítico, descrito no item 3.3.2, com ausência da fonte de radiação UV. O volume do sistema foi de 150 mL, o nanomaterial utilizado foi o TiO_2 , nas concentrações 0,1 e 0,5 mg/mL com o pH da amostra igual a 9, que foi ajustado com o auxílio de uma solução de hidróxido de sódio 1N. As amostragens foram realizadas em 0; 15; 30; 45 e 60 minutos, filtradas através de um filtro de membrana com diâmetro de 0,45 μm e analisadas no aparelho Shimadzu, TOC-LCSN que quantifica o carbono orgânico total (COT), conforme o método apresentado no item 3.3.5.1.

3.3.4 Reações de Fotocatálise Heterogênea

Os estudos da eficiência fotocatalítica dos nanomateriais sintetizados foram divididos em 4 passos.

1 Passo - Planejamento Experimental

No passo 1, foi estudada a influência dos parâmetros operacionais, concentração do catalisador (TiO_2 e $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$) e pH da amostra, no sistema fotocatalítico, utilizando um planejamento fatorial $2^2 + 3$ (Tabela 4).

Tabela 4 - Matriz do Planejamento Fatorial $2^2 + 3$

Tratamentos	pH	C _{catalisador} (mg/ml)
1	3	0,1
2	9	0,1
3	3	0,5
4	9	0,5
5	6	0,3
6	6	0,3
7	6	0,3

Fonte - Autoria própria (2017).

Para cada tratamento foi construído o perfil de mineralização do herbicida diuron padrão no período de 5 horas (300 minutos). Os gráficos do perfil cinético de mineralização construídos se encontram no Apêndice D.

Os valores dos níveis (Tabela 5) foram definidos com base em trabalhos da literatura que também estudaram a eficiência do TiO_2 e do TiO_2 modificado na degradação do diuron e de outros herbicidas recalcitrantes por fotocatalise heterogênea.

Tabela 5 - Parâmetros e Níveis do Planejamento Fatorial 2^2+3

Fatores	Níveis		
	-	0	+
pH	3	6	9
Concentração do catalisador (mg/ml)	0,1	0,3	0,5

Fonte - Autoria própria (2017).

O sistema fotocatalítico foi composto por 150 mL do diuron padrão na concentração de 40 mg/L e o seu pH foi ajustado para o valor requerido pelo planejamento experimental com soluções de ácido clorídrico 1N e hidróxido de sódio 1N, sob agitação constante. As amostragens foram coletadas nos tempos de 0; 15; 30; 45; 60; 90; 120, 180, 240 e 300 minutos, passadas através de um filtro de membrana com diâmetro de 0,45 μm e analisadas conforme o método descrito no item 3.3.5.2

Os resultados de COT obtidos após as 5 horas de experimento foram tratados estatisticamente com o auxílio do software Statistica 10 e revelaram a eficiência de mineralização e os fatores que mais influíram no processo, dentre os parâmetros que foram analisados.

2 Passo – Cinética de Degradação do Diuron Padrão com os Nanomateriais TiO_2 e $\text{xTiO}_2\text{:yCoFe}_2\text{O}_4$.

No passo 2, foi construído o perfil cinético de degradação do herbicida diuron padrão no período de 5 horas (300 minutos), nas melhores condições de mineralização obtidas com a utilização de cada nanomaterial (TiO_2 e $\text{xTiO}_2\text{:yCoFe}_2\text{O}_4$).

O melhor ensaio de cada planejamento experimental foi reproduzido e as amostras foram coletadas nos tempos de 0; 15; 30; 45; 60; 90; 120, 180, 240 e 300 minutos, passadas em um filtro de membrana com diâmetro de 0,45 μm e analisadas conforme o método descrito no item 3.3.5.1

3 Passo – Cinética de Degradação e Mineralização do Diuron Padrão com o Nanomaterial CoFe_2O_4 e com Ausência de Catalisador.

No passo 3, foi analisado a eficiência de degradação e de mineralização da CoFe_2O_4 , na melhor condição obtida para o sistema magnético $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$, assim como a eficiência de degradação e de mineralização do diuron padrão sem a presença do catalisador no meio (fotólise), com o intuito de avaliar a contribuição apenas da luz UV-Vis e da CoFe_2O_4 no processo.

Os ensaios da CoFe_2O_4 foram reproduzidos na melhor condição obtida no planejamento experimental (Tabela 4), para o sistema magnético $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$. Os ensaios de fotólise foram reproduzidos nas melhores condições obtidas no planejamento experimental (Tabela 4), para o TiO_2 e para o sistema magnético $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$. As amostras foram coletadas nos tempos de 0; 15; 30; 45; 60; 90; 120, 180, 240 e 300 minutos, passadas em um filtro de membrana com diâmetro de 0,45 μm e analisadas conforme os métodos descritos nos itens 3.3.5.1 e 3.3.5.2.

4 Passo – Cinética de Degradação e Mineralização do Diuron Padrão com o Nanomaterial TiO_2 P25 da Degusa.

No passo 4, foi analisado a eficiência de degradação e de mineralização do nanocatalisador comercial TiO_2 P25 da Degusa, com o intuito de comparar a eficiência do mesmo com a do titânia sintetizado na fase anatásio pelo método Pechini.

O ensaio foi reproduzido na melhor condição obtida no planejamento experimental (Tabela 4), para o TiO_2 . As amostras foram coletadas nos tempos de 0; 15; 30; 45; 60; 90; 120, 180, 240 e 300 minutos, passadas em um filtro de membrana com diâmetro de 0,45 μm e analisadas conforme os métodos descritos nos itens 3.3.5.1 e 3.3.5.2.

3.3.5 Procedimentos analíticos

A degradação do diuron padrão foi avaliada por cromatografia em fase líquida (CLAE) e a mineralização foi avaliada por meio da quantificação do carbono orgânico total (COT) determinado com o auxílio do aparelho da Shimadzu, TOC-LCSN.

Em ambos os casos o resultado foi expresso como porcentagem de remoção (%), calculado de acordo com a Equação 5, apresentada a seguir:

$$\% \text{ Remocao} = \left(1 - \frac{C}{C_0} \right) 100 \quad (5)$$

onde: C_0 é a concentração inicial (mg/L) e C é a concentração final (mg/L).

3.3.5.1 Análise de Degradação do Diuron Padrão em solução aquosa

A degradação do diuron em subprodutos de degradação foi analisada por meio de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) com comprimento de onda de 254 nm, no aparelho Shimadzu, PROMINENCE, contendo um detector de UV-Vis. Os produtos foram separados em uma coluna C18 Shim-pack CLC-ODS. O método utilizado para as análises teve vazão de 0,5 mL/min de solução água ultrapura: acetonitrila (52:48) com forno operando a 30°C.

3.3.5.2 Análise de Mineralização do Diuron Padrão em solução aquosa

Durante as reações de fotocatalise, o controle analítico da mineralização da solução aquosa de diuron padrão a 40mg/L foi realizado por meio de leituras de carbono orgânico total (COT) efetuadas no aparelho Shimadzu, TOC-LCSN. Durante a análise do COT, primeiramente foi medida a taxa de carbono total (CT) das amostras e, posteriormente, foi purgado o ar durante 5 min a fim de extrair o CO_2 dissolvido e medir a taxa de carbono inorgânico (CI). O COT foi calculado pela subtração do CI ao CT.

3.3.6 Teste Magnético

O teste magnético foi realizado com o intuito de verificar se as partículas de TiO_2 e CoFe_2O_4 que compõem as nanoestruturas magnéticas $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ ($x=90, 70$ e 50%), quando em meio aquoso sob agitação, permanecem agregadas e para determinar o tempo que as nanoestruturas magnéticas demoram para serem separadas do meio reacional.

3.3.6.1 Comportamento das Partículas de TiO_2 e CoFe_2O_4 nas Nanoestruturas Magnéticas $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$.

Para realizar o teste magnético do comportamento das partículas de TiO_2 e CoFe_2O_4 nas nanoestruturas magnéticas $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$, foram adicionados 15 mL de água deionizada e 15 mg de nanopartículas em um porta amostra de plástico de 50 mL. O sistema (água + nanopartículas + porta amostra) foi submetido a agitação manual e em seguida exposto a um campo magnético, gerado por um ímã na parte inferior do mesmo. Após o contato com o ímã, o comportamento dos sistemas constituídos por as nanoestruturas ($x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$) foi observado por meio de registros fotográficos realizados com o auxílio de uma câmara digital Nikon Full HD (modelo Coolpix P510, 42x Wide Optical, Zoom Ed Wr.) e comparado com o comportamento dos sistemas formados por nanopartículas de TiO_2 e CoFe_2O_4 .

3.3.6.2 Tempo de Remoção da Nanoestrutura Magnética $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ do Meio Reacional por Magnetismo

Para determinar o tempo de remoção do sistema magnético $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$, foram preparados pequenos sistemas de 2 mL em microtubos de centrífuga, contendo a solução de diuron padrão de 40 mg/L e as nanoestruturas $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ na melhor concentração obtida nos ensaios do planejamento experimental. Os sistemas foram homogeneizados e imediatamente submetidos a um campo magnético, por meio de um ímã colocado na parede do microtubo. O comportamento das nanopartículas no sistema após ser submetido à presença do ímã foi observado por meio de registros fotográficos realizados com o auxílio de uma câmara digital Nikon Full HD (modelo Coolpix P510, 42x Wide Optical, Zoom Ed Wr.)

e o tempo em que as mesmas foram visualmente atraídas para a parede do tubo em contato com o ímã foi medido por meio de um cronômetro digital (marca Technos). Esse procedimento foi realizado em triplicata para se obter uma maior precisão dos resultados.

3.3.6 Teste de Toxicidade CE₅₀

A microalga marinha utilizada nos testes foi a *Raphidocelis subcapitata* com idade aproximada de 6 dias, obtida do Grupo de Estudo de Ecossistemas Aquáticos (GEEA) do departamento de Engenharia Ambiental da Universidade Federal de Sergipe (Brasil) .

O inócuo da microalga foi preparado por meio da mistura da suspensão de alga com o meio de cultivo estéril (composição no anexo II) na proporção volumétrica 1/19. A concentração inicial da microalga *Raphidocelis subcapitata* no inócuo foi determinada por meio de contagem em um microscópico óptico modelo Jenamed 2 da marca Carl Zeiss Jena utilizando Câmara de Neubauer espelhada.

Os experimentos foram realizados em triplicata seguindo os procedimentos descritos por Blaise *et al.* (2000) e pela padronização da ABNT NBR 12648:2011.

Para realização do teste foi preparado um sistema constituído por tubos de ensaio contendo 10 mL da solução-teste (meio de cultivo, inócuo e amostra) em diferentes concentrações (Tabela 6), o qual foi submetido a homogeneização 3 vezes ao dia e mantido incubado à temperatura ambiente ($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$) sob luz contínua ($4000 \pm 10\%$ lux) com lâmpadas frias fluorescentes durante o período de 72 h.

Tabela 6 - Composição da solução-teste

Concentração de Efluente (%)	Vol. Efluente (µL)	Vol. Microalgas (µL)	Meio de Cultura (µL)
0	0	1000	9000
1,5	150	1000	8850
3,125	312,5	1000	8687,5
6,25	625	1000	8375
12,5	1250	1000	7750
25	2500	1000	6500
50	5000	1000	4000
75	7500	1000	1500
100	9000	1000	0

Após as 72 horas, a concentração de microalgas (células/mL) em cada amostra do sistema foi determinada por contagem em câmara de Neubauer. Em seguida a CI50 foi definida por meio do método trimmed Spearman–Karber (Hamilton et al., 1977).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização dos Nanomateriais

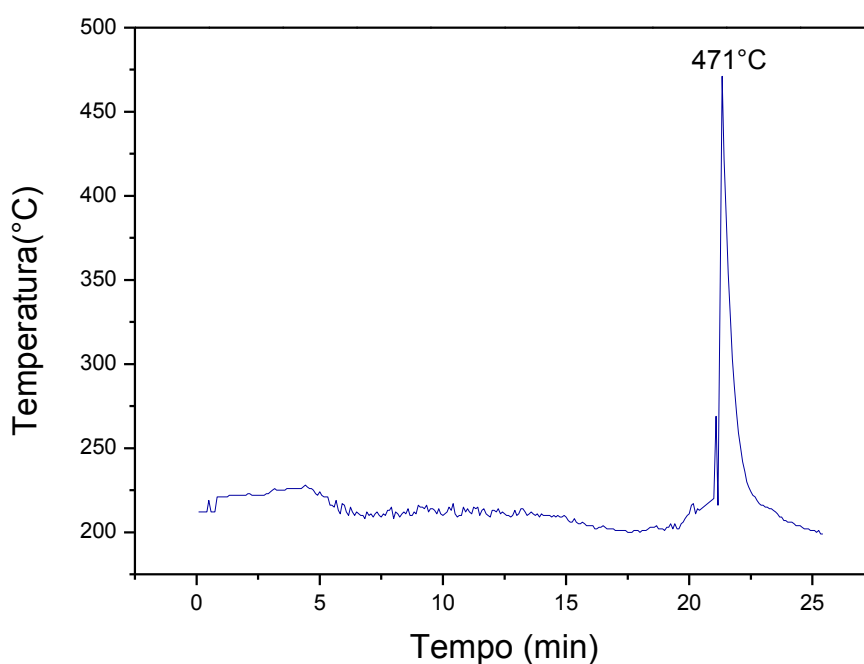
Nos próximos itens são apresentados e discutidos os resultados provenientes da caracterização das nanopartículas das amostras Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF, sintetizadas pelos métodos Pechini, Pechini modificado e combustão.

4.1.1 Tempo de Reação em Função da Temperatura de Reação (txT)

Na reação de combustão a formação dos produtos e suas características estruturais e morfológicas são influenciadas por parâmetros operacionais como o tempo e temperatura de chama, os quais são diferentes para cada tipo de material e são, a priori, determinados pela formação da fase intrínseca de cada sistema (Dantas, 2016).

A Figura 10 ilustra graficamente o comportamento da temperatura de reação em função do tempo, o qual foi observado durante a síntese da CoFe_2O_4 .

Figura 10 - Variação da temperatura em função do tempo de reação para a ferrita de cobalto



O comportamento da temperatura de reação mostrou que nos 21 minutos iniciais do processo de síntese da CoFe_2O_4 ocorreram oscilações que variaram de 200 a 227°C. Após esse período o sistema atingiu a temperatura de ignição e em seguida sofreu uma elevação brusca até o seu alcance máximo de combustão que foi de 471°C.

A temperatura máxima de reação alcançada foi consideravelmente baixa, o que pode ser resultado do grande volume de gases produzidos durante o processo (Figura 11), pois os mesmos formam uma camada protetora que isola a superfície do reator dificultando a entrada de oxigênio atmosférico necessário para combustão. A redução do teor de oxigênio aumenta o tempo necessário para que ocorra o consumo dos reagentes e consequentemente gera uma maior dissipação de energia o que diminui o calor de combustão.

Além do comportamento da temperatura durante a produção da ferrita de cobalto foi observado o tempo de chama, que é um parâmetro importante na formação da fase cristalina. A chama formada durante a combustão (Figura 11) apresentou tempo de duração pequeno, 7 segundos, o que indica a formação da fase de ferrita de cobalto com cristais de pequeno tamanho e também a possível formação de uma segunda fase.

Figura 11 – Gases e chama formada durante a reação de combustão da CoFe_2O_4

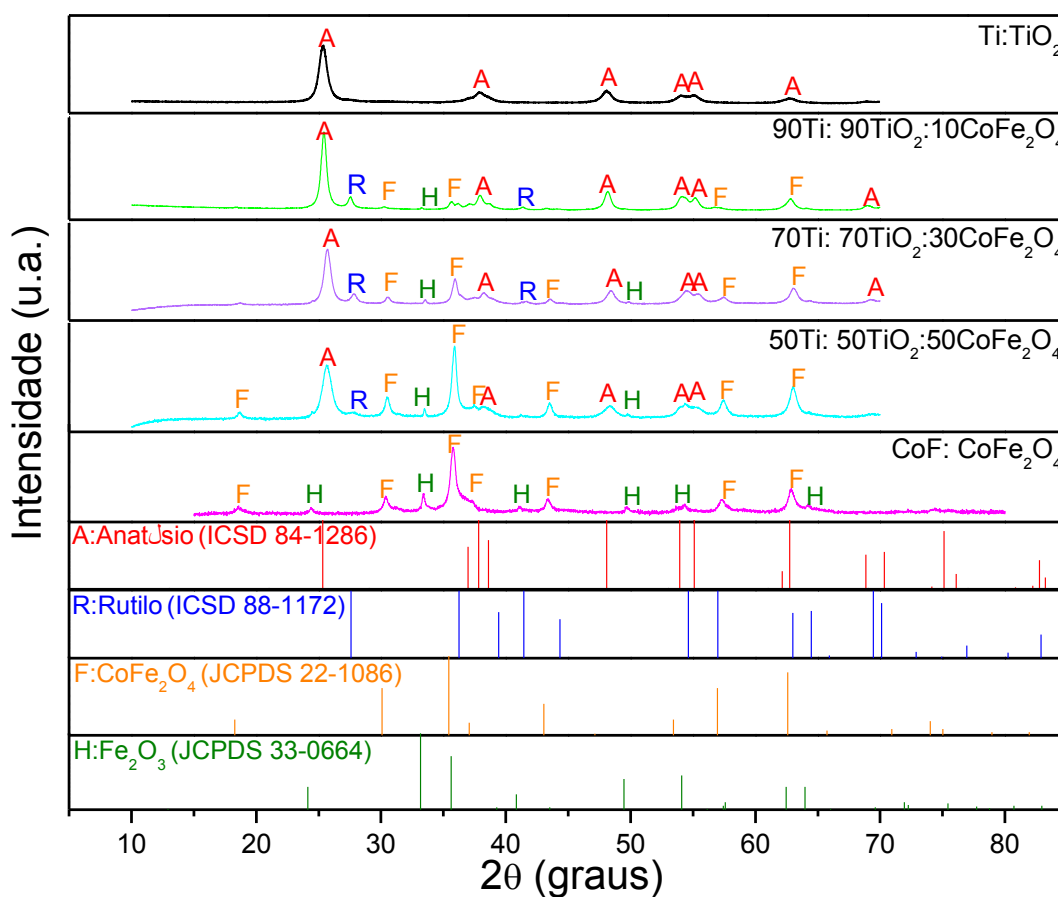


De acordo com Leal *et al.* (2008), um tempo de chama de combustão alto indica que em uma dada temperatura existirá maior tempo para o crescimento dos cristais. Dessa forma um maior tempo de chama favorece a completa formação da fase cristalina desejada sem presença de traços de fases secundárias.

4.1.2 Difração de Raios X (DRX) com refinamento

A Figura 12, ilustra os difratogramas de raios X dos nanomateriais Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF, obtidos por os métodos Pechini, Pechini modificado e reação de combustão, respectivamente.

Figura 12 - Difratogramas de raios X dos nanomateriais Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF



Todos os difratogramas dos nanomateriais CoF, Ti, 50Ti, 70Ti e 90Ti exibiram picos alargados e bem definidos indicando a formação de nanomateriais com características nanométricas e estruturas cristalinas.

A curva de difração de raios X do nanomaterial TiO_2 , exibiu picos principais característicos apenas da fase anatásio, evidenciada pelo aparecimento do pico

principal $2\theta = 25,32^\circ$, conforme ficha catalográfica ICSD 84-1286. A formação de uma única fase foi possível devido ao método de síntese empregado, o método Pechini, que possibilitou o controle rigoroso da estequiometria e temperatura da reação.

Resultado semelhante foram obtidos por Ribeiro et al. (2010) e por Costa *et al.* (2006), que estudaram a influência da temperatura de calcinação na síntese do TiO_2 pelo método Pechini, ambos ao investigarem as fases obtidas, observaram que o TiO_2 produzido pelo método Pechini com temperatura de calcinação de 500°C exibia picos de difração apenas da estrutura anatásio.

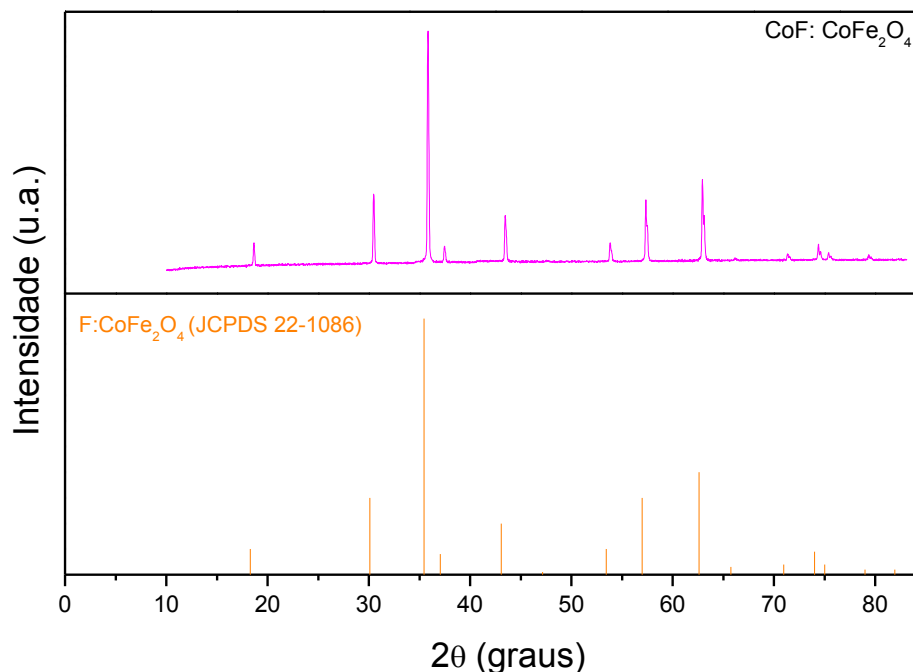
Resultado semelhante foi obtido por Costa *et al.* (2006), que investigarem as fases obtidas por meio da variação na temperatura de calcinação durante a síntese do TiO_2 pelo método Pechini, os mesmos observaram que o TiO_2 produzido pelo método Pechini com temperatura de calcinação de 500°C exibia picos de difração apenas da estrutura anatásio.

A curva de difração de raios X do nanomaterial CoFe_2O_4 , indicou a presença majoritária do espinélio inverso da ferrita de cobalto, de acordo com ficha padrão JCPDS 22-1086, além da presença de uma fase secundária com picos característicos da hematita Fe_2O_3 , identificados mediante ficha padrão JCPDS 40-1139.

A presença da fase hematita ocorreu devido ao pequeno tempo de chama durante a reação e a baixa temperatura de combustão, os quais não foram suficientes para a completa formação e cristalização do espinélio da ferrita de cobalto. A presença dessa segunda fase não compromete a eficiência da síntese e pode ser alterada, caso seja necessária a obtenção da ferrita de cobalto monofásica, por mudanças simples na quantidade de combustível ou mesmo no tratamento térmico das amostras sintetizadas.

Para verificar essa afirmação, uma pequena quantidade da amostra de CoFe_2O_4 foi submetida a processo de calcinação e posterior caracterização por DRX. O resultado mostrou que após o tratamento da amostra na temperatura de 1000°C por 2 h, a fase hematita presente foi totalmente transformada na fase espinélio inverso, obtendo-se um produto monofásico, como pode ser observado no difratograma ilustrado na Figura 13.

Figura 13 - Difratoograma de raio X do nanomaterial CoF após calcinação a 1000°C por 2 h



Dantas *et al.*, 2012 ao sintetizarem os espinélios $NiFe_2O_4$ e $CoFe_2O_4$, pelo método de combustão, para avaliar o desempenho dos mesmos na transesterificação e esterificação do óleo de algodão, também observaram a formação da fase precursora hematita em ambas as amostras. Kombaiah *et al.* (2017) ao compararem as propriedades da ferrita de cobalto sintetizada pelos métodos de combustão convencional e aquecimento por micro-ondas, obtiveram apenas a fase cristalina da ferrita de cobalto em ambos os métodos, o que indica que as reações realizadas durante as sínteses apresentaram temperaturas de combustão relativamente altas frente à obtida no presente trabalho.

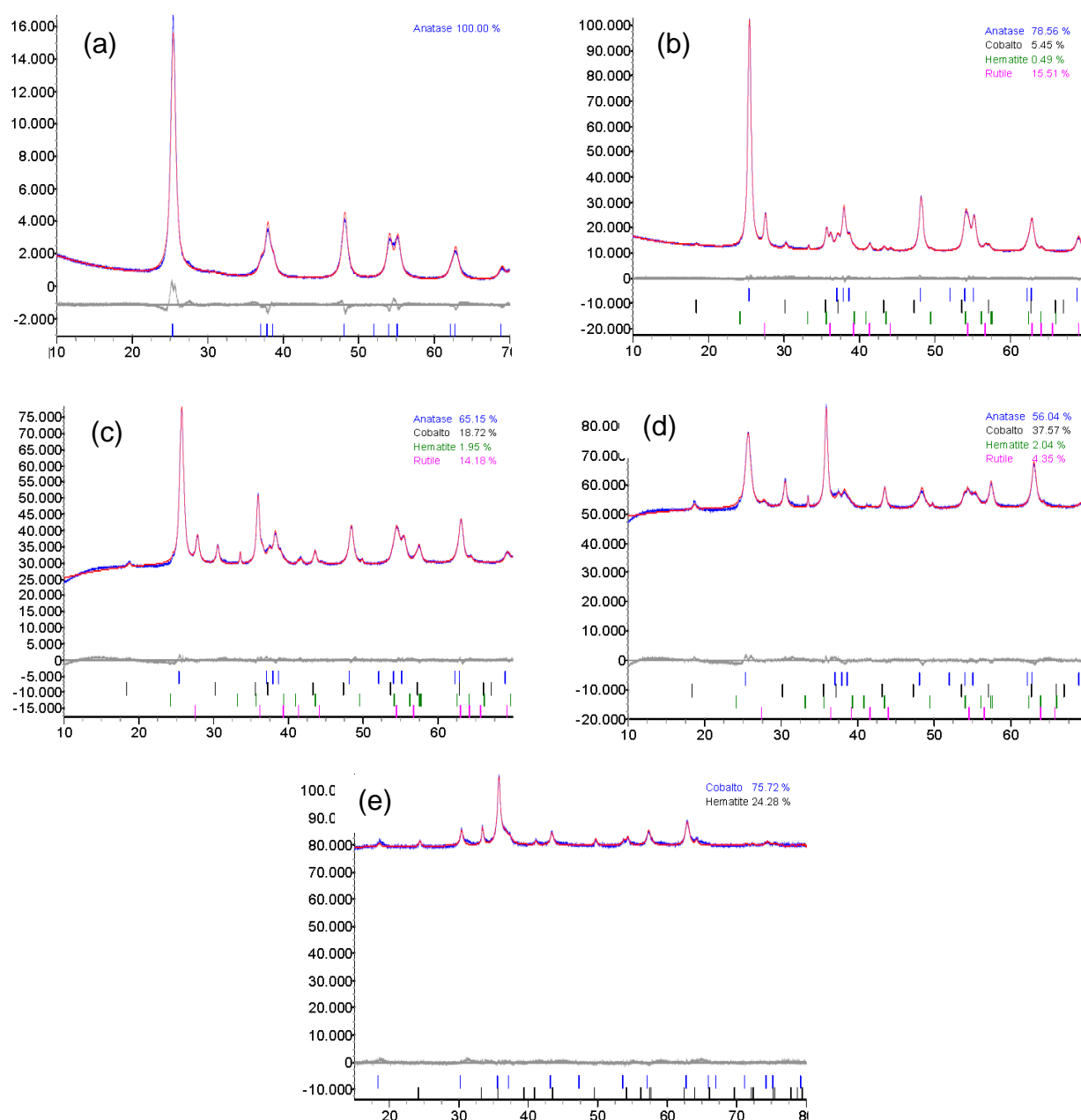
As curvas de difração de raios X dos nanosistemas magnéticos $xTiO_2:yCoFe_2O_4$ (50Ti, 70Ti e 90Ti), exibiram a presença de duas fases majoritárias anatásio e o espinélio inverso da ferrita de cobalto, evidenciadas pelas fichas ICSD 84-1286 e JCPDS 22-1086, respectivamente e duas fases secundárias com picos característicos do rutilo e da hematita Fe_2O_3 identificados mediante as fichas padrão ICSD 88-1172 e JCPDS 40-1139, respectivamente.

A presença da fase secundária hematita é evidenciada devido à sua presença na amostra de ferrita de cobalto utilizada na síntese das nanoestruturas magnéticas.

Já a presença da fase cristalina rutilo, pode ser explicada por uma mudança na estequiometria e temperatura da reação, ocasionada devido à adição das nanopartículas de CoFe_2O_4 durante a etapa de poliesterificação entre o citrato de titânio e o etileno glicol.

Numa análise mais detalhada, a Figura 14 ilustra o refinamento por Rietveld realizado nos nanomateriais Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF.

Figura 14 – Difratogramas de raios X dos nanomateriais (a) Ti, (b) 90Ti, (c) 70Ti, (d) 50Ti e (e) CoF, obtidos por refinamento Rietveld



O refinamento de Rietved confirma os resultados reportados na análise de DRX, em que o nanomaterial TiO_2 apresenta picos característicos apenas da fase cristalina anatásio, enquanto os outros nanomateriais apresentam duas ou mais fases distintas.

A quantificação de fases do nanomaterial CoFe_2O_4 , mostrou a presença da fase principal espinélio em maior quantidade, 75,72%, apresentando uma proporção de aproximadamente 4:1 em relação à fase precursora, hematita, não reagida.

A quantificação das fases dos nanomateriais $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (50Ti, 70Ti e 90Ti), mostrou que em todos os materiais a fase principal anatásio se encontra em maior proporção (78,56%, 65,15% e 56,04%) frente às outras fases formadas, indicando que as nanoestruturas 50Ti, 70Ti e 90Ti são composta em sua maioria por TiO_2 na forma cristalina anatásio.

A fase principal de espinélio inverso da ferrita de cobalto encontra-se como a segunda fase de maior proporção apenas nos nanomateriais 70Ti e 50Ti, com percentual de 18,72% e 37,57%, respectivamente. Na amostra 90Ti apresenta proporção de apenas 5,45%, sendo a terceira fase em maior quantidade.

A quantificação da fase secundária rutilo, formada no processo de síntese dos nanomateriais 50Ti, 70Ti e 90Ti, devido à mudança da estequiometria ocasionada pela adição da amostra Fe no processo mostrou que, quanto menor o teor de CoFe_2O_4 adicionado ao sistema maior é a quantidade da fase rutilo formada, esse comportamento também foi observado por Neris (2014) em seu trabalho utilizando o nanosistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ sintetizado pelo método Pechini com temperatura de calcinação de 700°C.

A quantificação da fase secundária hematita nas nanoestruturas magnéticas apresentou proporções bem pequenas frente às quantidades das outras fases encontradas. Comparando a proporção da fase hematita apenas com a fase espinélio inverso da ferrita de cobalto presentes nos nanomateriais 90Ti, 70Ti e 50Ti, verificou-se que os 25% de hematita presentes nas amostras de CoF, que foram adicionadas ao processo de síntese das nanoestruturas magnéticas diminuiram para 9%, 10,4% e 5,4%, respectivamente, o que pode ter sido resultado da etapa de calcinação à temperatura de 500°C.

Na Tabela 7, estão apresentados os dados estruturais obtidos a partir dos resultados de DRX para os nanomateriais Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF.

Tabela 7 - Cristalinidade e tamanho do cristalito calculadas a partir dos difratogramas de raios X

Nanomateriais	Critalinidade (%)	Tamanho de Cristalito (nm)
Ti	81,50	11,86
90Ti	53,60	22,44
70Ti	52,80	21,08
50Ti	91,30	17,34
CoF	68,10	21,69

Os dados da Tabela 7 mostram que todas as amostras apresentaram tamanho de cristalito inferior a 100 nm, o que caracteriza as mesmas como materiais nanométricos.

As nanopartículas de TiO_2 na fase anatásio exibiram tamanho de cristalito de 11 nm, valor cerca de 31 a 47% menor em relação aos das nanoestruturas magnéticas (90Ti, 70Ti e 50Ti), constituídas em maior proporção por anatásio. O valor obtido é inferior também ao reportado por Costa *et al.* (2006) e por Ribeiro *et al.* (2010) que obtiveram amostras de TiO_2 na fase anatásio com tamanho de cristalito de 15 nm e 17 nm, respectivamente.

As nanopartículas de CoFe_2O_4 apresentaram tamanho de cristalito (21,69 nm) bem próximo aos das nanoestruturas magnéticas 90Ti e 70Ti, apresentando uma variação inferior a 3%, enquanto que, em relação à amostra 50Ti que possui maior quantidade da fase espinélio inverso de ferrita de cobalto, a discrepância nos tamanhos de cristalitos foi em torno de 20%. O resultado obtido também foi próximo ao de Dantas *et al.* (2012) que produziu amostra de ferrita de cobalto por combustão com tamanho de cristalito 19 nm.

A elevada diferença observada nos tamanhos de cristalito das nanoestruturas magnéticas (90Ti, 70Ti e 50Ti) em relação ao do TiO_2 , na fase anatásio, é resultado da presença das outras fases: hematita, espinélio da ferrita de cobalto e rutilo, que apresentam tamanho de cristalito superior em relação à fase anatásio.

Com relação à cristalinidade das amostras, observa-se que os nanomateriais que apresentaram maior cristalinidade foram o Ti e o 50Ti com valores de 81,5% e 91,3% respectivamente. Os outros nanomateriais apresentaram valores de cristalinidade bem inferiores na faixa de 52,8 a 68,1%.

A grande diferença de cristalinidade das nanoestruturas magnéticas 90Ti e 70Ti em relação à cristalinidade da amostra 50Ti pode estar relacionada às

variações na estequiometria e na temperatura da reação que ocorreu devido ao acréscimo da ferrita de cobalto durante a síntese das nanoestruturas. A grande quantidade de massa da amostra Fe adicionada durante a reação (50% em massa de ferrita de cobalto) provocou mudanças no equilíbrio do sistema que favoreceu o processo de cristalização da amostra.

4.1.2 Composição Química por Fluorescência de Raios X (EDX)

A Tabela 8, descreve os valores estequiométricos dos óxidos individuais que fazem parte da composição dos nanomateriais Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF, determinados por a técnica de EDX.

Tabela 8 - Percentuais de óxidos presentes nos nanomateriais				
Amostras	Óxidos (%)			
	TiO₂	Fe₂O₃	Co₂O₃	Outros
Ti	99,455	-	-	0,545
90Ti	90,023	6,019	3,107	0,851
70Ti	71,1	18,494	10,406	-
50Ti	50,734	30,988	17,445	0,833
CoF	-	65,051	34,794	0,155

Os percentuais dos óxidos encontrados nas amostras estudadas confirmam os resultados obtidos nas análises de DRX com refinamento.

Os resultados de EDX revelam que além dos óxidos que constituem a composição estequiométrica dos nanomateriais: Ti, 90Ti, 50Ti e CoF, foram encontrados pequenos percentuais de outros óxido, em que a presença dos mesmos pode estar relacionada ao teor de impurezas dos reagentes utilizados durante a síntese das amostras. O teor desses outros óxidos é muito pequeno, abaixo de 1% em todas as amostras e a sua presença não interfere na eficiência dos nanomateriais nos processos fotocatalíticos.

Os percentuais dos óxidos TiO₂, Fe₂O₃ e Co₂O₃ que estão presentes na composição das nanoestruturas magnéticas (90Ti, 70Ti e 50Ti) são coerentes com as proporções x:y desejadas inicialmente, apresentando apenas pequenas variações.

4.1.3 Análise Textural (BET)

Na área da catalise heterogênea, o método de adsorção gasosa de N_2 a 77 K é muito utilizado para estudar as propriedades texturais de um catalisador. O método baseia-se na determinação da quantidade de um gás inerte, demandado para formar uma camada mono molecular sobre a superfície do catalisador a uma temperatura constante. A área superficial do catalisador é então determinada a partir da consideração de que a mesma é igual à área ocupada por cada molécula de gás em condições pré-estabelecidas.

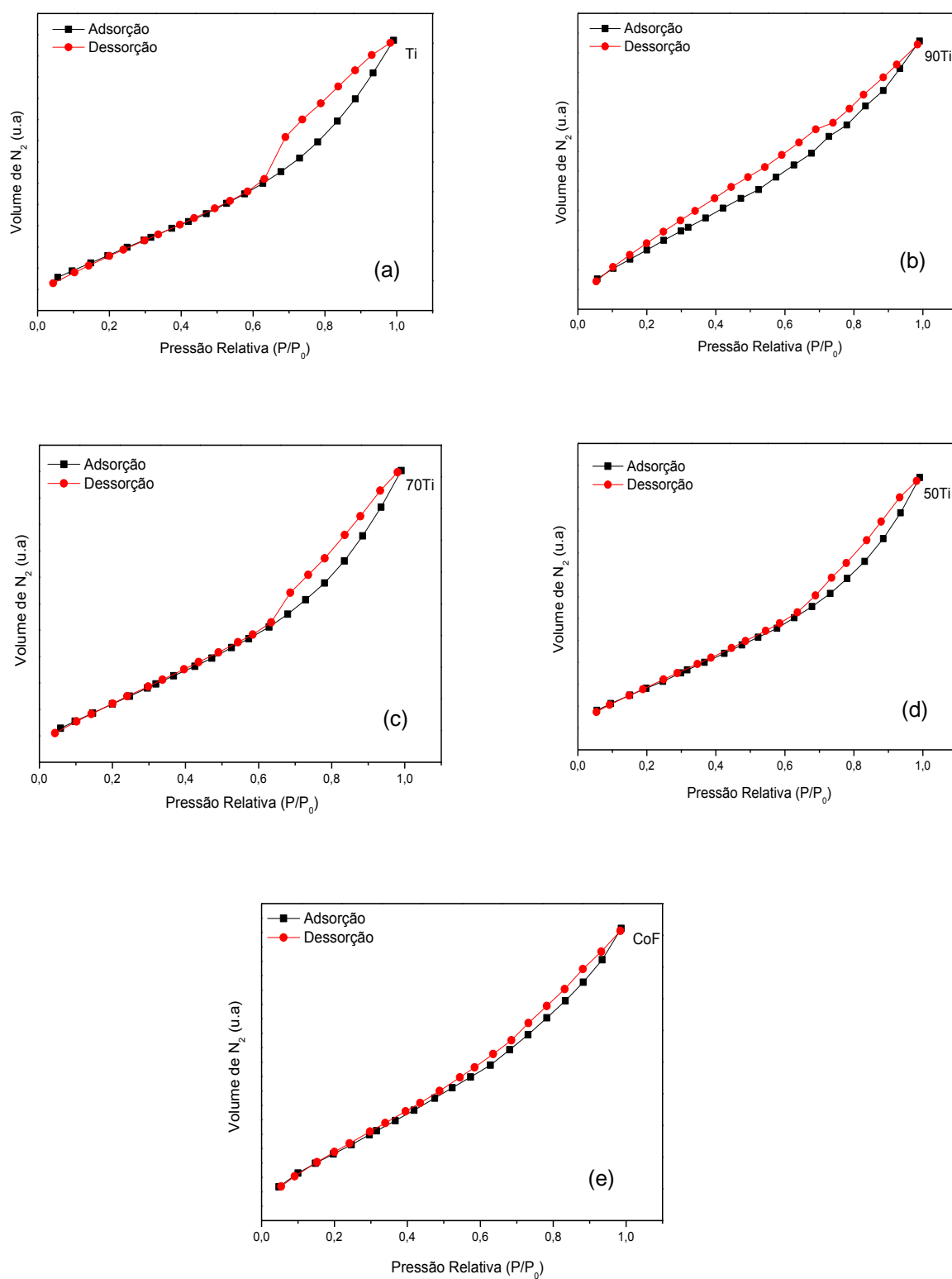
As isotermas de adsorção/dessorção de N_2 para os nanomateriais empregados como fotocatalisadores, Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF, obtidas a partir da análise textural utilizando o método BET estão ilustradas na Figura 15. A linha tracejada na cor preta representa a adsorção (condensação de líquido nos poros) e a linha tracejada na cor vermelha representa a dessorção (evaporação de líquidos nos poros).

Comparando as isotermas ilustradas na Figura 15 com as curvas propostas por Brunauer, Emmett e Teller, observa-se que a amostra Ti (Figura 15a) apresenta perfil característico do tipo V, com patamares bem definidos, indicando que ocorre a condensação capilar e o enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido. Enquanto que, a amostra CoF (Figura 15e) apresenta perfil característico do tipo III, correspondendo à adsorção em multicamadas que pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos.

As amostras 90Ti, 70Ti e 50Ti (Figura 15 (b, c e d)), que são nanoestruturas constituídas por TiO_2 e $CoFe_2O_4$ em proporções distintas, apresentaram perfis de isotermas variando entre os tipos III e V, demonstrando apresentar características mistas semelhantes a ambos os tipos identificados para as amostras Ti e CoF.

Nas curvas de isotermas também foi observado o fenômeno de histerese que ocorre quando as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem devido às pressões de saturação não serem iguais para a condensação e para a evaporação no interior dos poros. O fenômeno de histerese pode ser identificado em quatro tipos distintos (Anexo III), a partir dos quais é possível determinar a geometria de poros dos catalizadores.

Figura 15- Isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio



A partir dos tipos de histereses dispostos na literatura (Hostert, 2013) foi observado que as isotermas de todas as amostras ilustradas na Figura 15 apresentam histereses do tipo H3, que são caracterizadas por dois ramos

assintóticos relativamente verticais, associadas a agregados não rígidos de partículas em formato de cunha, cones ou placas paralelas, originando poros em fenda.

Logo, o comportamento observado nas isotermas das amostras Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF (isotermas variando entre os tipos III e V com a ocorrência de histereses) associa-se à condensação capilar no interior de mesoporos (poros com diâmetro variando de 2 a 50 nm), em que o tipo H3 é característico de mesoporos, com poros de tamanho e formatos não uniformes.

Filho (2007) estudando a área superficial das nanopartículas de TiO_2 na fase anatásio sintetizada pelo método sol-gel e Costa *et al.* (2006) a área superficial do pó de TiO_2 obtido pelo método Pechini, obtiveram resultados semelhantes, em que a isoterma de adsorção da amostra apresentou perfil do tipo V, porém com histerese do tipo H2.

Nazarkovsky *et al.* (2016) estudando o compósito $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ que possui constituição parecida com as nanoestruturas 90Ti, 70Ti, 50Ti, observaram um comportamento semelhante aos obtidos para as amostras ilustradas na Figura 12 (b, c e d), em que as isotermas do compósito revelaram características de isotermas do tipo II, que assim como o tipo III, também apresenta características da adsorção em multicamadas, com a presença de histereses H3.

Na Tabela 9 encontram-se os valores de área superficial específica (S_{BET}), tamanho de partículas (D_{BET}), volume do poro (R_p), relação entre o tamanho de partícula e o tamanho de cristalito (T_c) e o volume adsorvido de N_2 , referente as amostras dos nanocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF.

Tabela 9 - Valores de área superficial específica, tamanho de partícula, volume e diâmetro de poro das amostras Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF

Amostras	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2\text{g}^{-1})$	$D_{\text{BET}} (\text{nm})$	$V_p (\text{cm}^3\text{g}^{-1})$	$R_p (\text{\AA})$	D_{BET}/T_c
Ti	41,62	36,93	0,016	16,73	3,11
90Ti	30,51	48,71	0,017	16,89	2,17
70Ti	33,20	42,06	0,021	21,10	2,00
50Ti	42,68	30,71	0,022	27,27	1,77
CoF	34,14	33,32	0,027	16,67	1,54

O conhecimento dessas propriedades é muito importante para a escolha do material a ser empregado como catalisador, pois quanto maior a área superficial, maior é o número de sítios ativos para a reação. Dessa forma é possível observar pelos dados da análise textural expostos na Tabela 9 que os nanomateriais Ti ($41,62 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e 50Ti ($42,68 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), que são as amostras com maior teor de cristalinidade e menor tamanho de cristalito, apresentaram um valor de área superficial em torno de 20 a 29% maior frente aos outros nanomateriais estudados (90Ti, 70Ti e CoF). Esses resultados indicam que as amostras Ti e 50Ti possuem maior número de sítios ativos e consequentemente tendem a apresentar melhor desempenho catalítico.

A grande diferença entre os valores das nanoestruturas 90Ti e 70Ti em relação à nanoestrutura 50Ti, confirmam os dados obtidos nas análises de DRX em que, durante o processo de síntese, a adição da ferrita de cobalto na quantidade correspondente a 50% em massa do sistema provocou alterações no equilíbrio do sistema que favoreceu a formação de partículas com características morfológicas, para aplicação como catalisador, melhores que a das outras nanoestruturas magnéticas.

Os diâmetros de poros (D_{BET}) indicam que todas as amostras apresentam polos mesoporos (valores de diâmetro variando de 2 a 50 nm), o que confirmam os resultados observados por meio do comportamento das isotermas ilustradas na Figura 15. Esta classificação determina o nível de acessibilidade de interpenetração do adsorbato na superfície interna do adsorvente (catalisador) em que, quanto maior for à acessibilidade nos poros do catalisador maior será as áreas com sítios ativos para reforma. Dessa forma, ao comparar os valores dos diâmetros de poros dos nanomateriais foi observado que as nanoestruturas 90Ti e 70Ti apresentam as partículas com poros de maior diâmetro, indicando possuir um menor desempenho catalítico frente aos outros nanomateriais.

Reibeiro *et al.* (2012) ao sintetizaram o TiO_2 , pelo método Pechine com condições estequiométricas diferentes, obtiveram resultados semelhantes com os obtidos para para a amostra Ti e também para a 50Ti, relatando área superficial um pouco maior ($49,44 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) e diâmetro de poro menor (31,11 nm).

Pourgolmohammad *et al.* (2016) ao estudarem o efeito do teor de combustível e precursor de cobalto na síntese de pós CoFe_2O_4 pelo método de combustão, quando utilizaram nitrato de cobalto como precursor e uma relação estequiométrica

oxidante/combustível, $\Phi_e = 1,25$, obtiveram resultados de área superficial e diâmetro de poro aproximado ao da amostra CoF estudada, apresentando uma área superficial de $35,7 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ e diâmetro de poro de 31,7 nm.

Lacerda (2010) que sintetizou o sistema $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$, pelo método dos precursores poliméricos, obteve resultado de área superficial (43,21) semelhante ao da amostra 50Ti e também da amostra Ti.

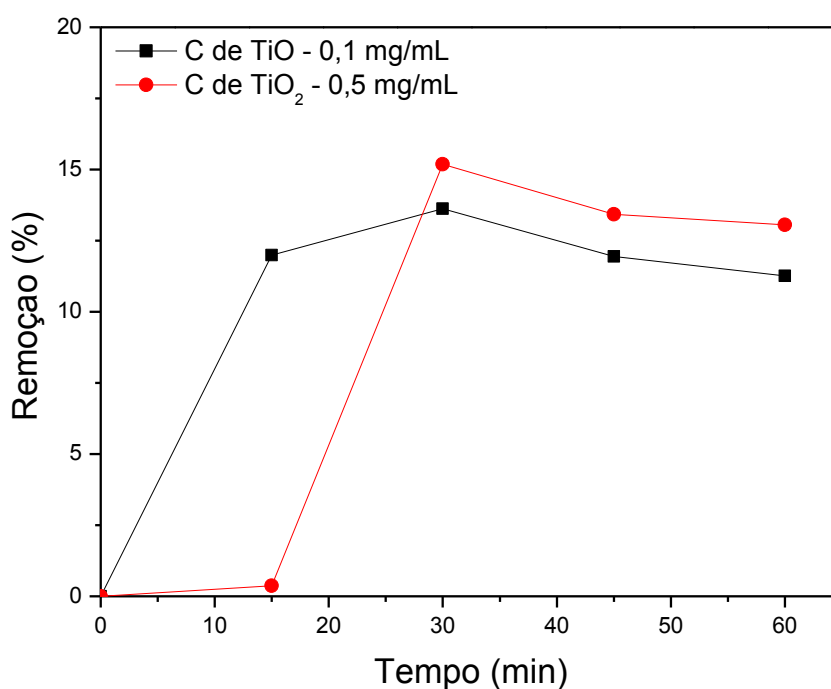
4.2 Fotocatálise Heterogênea

Nos próximos itens são apresentados e discutidos os resultados provenientes do processo de fotocatálise heterogênea do diuron padrão utilizando os nanomateriais Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e Fe como nanocatalisadores.

4.2.1 Teste de Adsorção

A Figura 16 ilustra o resultado dos testes de adsorção que foram realizados utilizando o nanomaterial TiO_2 , nas concentrações 0,1 e 0,5 mg/mL com o pH da amostra igual a 9.

Figura 16 - Perfil cinético de adsorção do diuron padrão com TiO_2



A partir da análise do teor de carbono orgânico total (COT) no meio aquoso contendo o pesticida diuron padrão (40mg/L) durante o período de 60 min, foi possível observar que ocorreu uma pequena redução na quantidade de COT presente nos sistemas, indicando que houve remoção do herbicida diuron padrão (40mg/L) por adsorção.

A quantidade máxima de diuron adsorvida ocorreu após 30 min de exposição, em ambos os sistemas, sendo em torno de 13,6% para o sistema com concentração de 0,1 mg/mL de TiO_2 e de 15,18% para o sistema com concentração de 0,5 mg/mL de TiO_2 .

Após o período de 30 min o sistema entrou em equilíbrio, dessa forma determinou-se que, antes de iniciar o processo de fotocatalise heterogênea, o sistema reacional deve passar por um período de homogeneização no escuro igual ou superior a 30 min, para entrar em equilíbrio.

O tempo de adsorção máximo observado no presente trabalho foi coerente com o período de tempo que Bernarde *et al.* (2011) deixaram o diuron em contato com o fotocatalisador (TiO_2 ou SiO_2), antes da irradiação, para atingir o equilíbrio de adsorção, e com o tempo de adsorção máxima obtido por Madani *et al.* (2006), ao realizar o teste de adsorção utilizando um sistema com diuron em 2 concentrações distintas e TiO_2 comercial na concentração de 0,6 g/L.

4.2.2 Planejamento Experimental

Para a análise estatística do planejamento experimental, foram realizados o acompanhamento do perfil cinético do processo fotocatalítico no tempo total de 300min, para cada ensaio do planejamento experimental realizado. Os gráficos obtidos se encontram no Apêndice D.

Na análise estatística do planejamento experimental foi construída a Tabela 10 com os dados do planejamento experimental fatorial $2^2 + 3$, em que a variável resposta foi a mineralização do diuron, expresso em teor de remoção de COT, no tempo de 300 min de reação.

Na Tabela 10, observa-se que a máxima remoção de COT, com 300 min ocorreu no sistema com o fotocatalisador Ti nas condições de tratamento 5, que corresponde às condições do ponto central. Os fotocatalisadores magnéticos 90Ti, 70Ti e 50Ti, apresentaram a remoção de COT, cerca de 33 a 52% menor do que os

resultados obtidos com a amostra Ti e maior eficiência de remoção na condição de tratamento 3, que corresponde ao sistema com o menor valor de pH e o maior valor de concentração do catalisador.

Tabela 10 - Ensaios do planejamento experimental para a mineralização do diuron padrão por meio do processo de fotocatalise heterogênea

Tratamentos	pH	C _{catalisador} (mg/ml)	% Remoção	% Remoção	% Remoção	% Remoção
			TiO ₂	50 TiO ₂	70 TiO ₂	90 TiO ₂
1	3	0,1	55	19	32	42
2	9	0,1	55	24	30	32
3	3	0,5	65	33	37	46
4	9	0,5	61	29	35	36
5	5	0,3	69	30	34	40
6	5	0,3	67	32	30	36
7	5	0,3	64	30	32	38

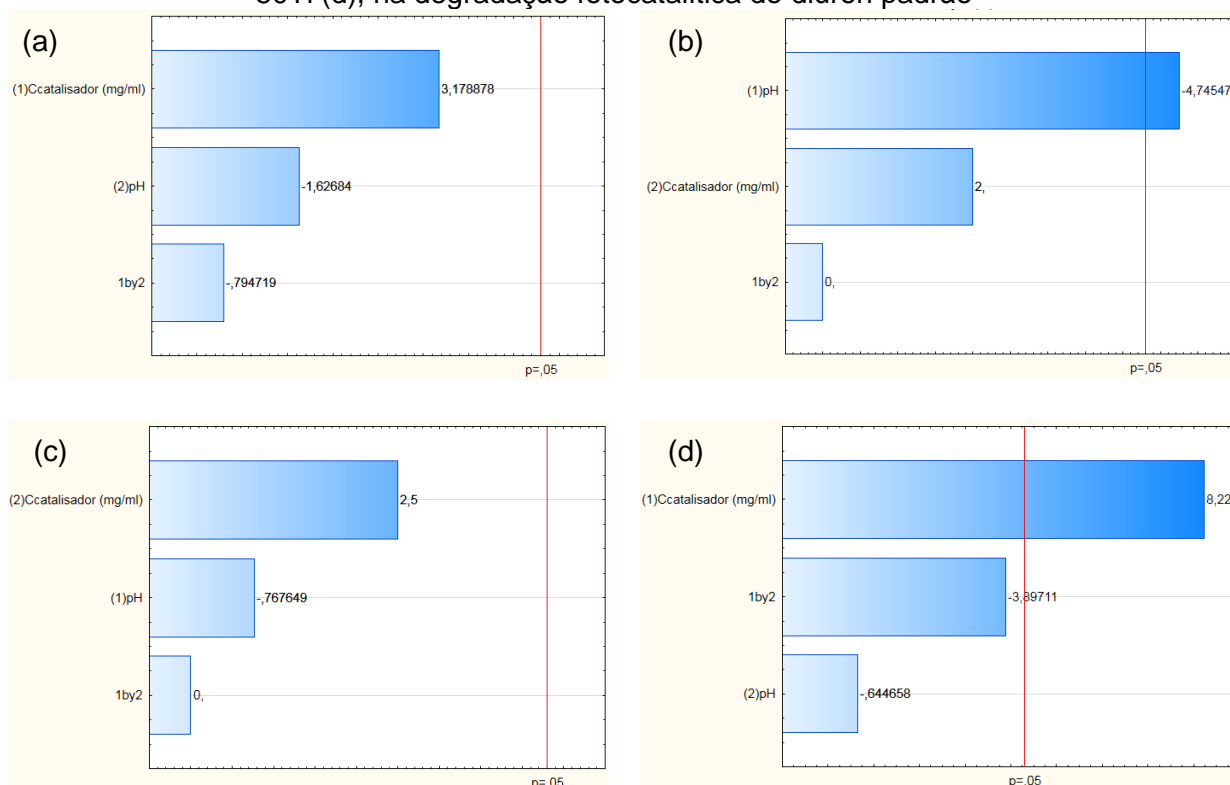
Chu (2016) estudou a degradação fotocatalítica do sulfametoxazol com concentração de 100 µM, utilizando os fotocatalisadores TiO₂ P25 Degusa e CoFe₂O₄:TiO₂, que foi sintetizado por dopagem comercial, na concentração de 0,5 mg/mL, em um período de 5 horas, e observou uma redução no teor de remoção de COT de 30% ao utilizar o TiO₂ agregado as partículas de ferrita de cobalto.

Solis *et al.* (2016) ao compararem a eficiência dos processos de ozonização, fotocatalise e ozonização fotocatalítica, utilizando o TiO₂ na concentração de 0,5 mg/mL, para degradação de uma solução aquosa de diuron na concentração de 10 mg/L com pH 6, obtiveram um teor de remoção de COT de 40% em 180 min de fotocatalise.

Katsumata *et al.* (2009) trabalhando com o fotocatalisador TiO₂ platinizado na concentração de 0,5 mg/mL, em um sistema aquoso de pH 6,5 contendo diuron na concentração de 5 mg/L, obtiveram após o tempo de 300 min, uma remoção de 85% de COT em que, percentual de COT restante foi atribuído a formação de compostos intermediários persistentes, que são difíceis de serem degradados por o processo fotocatalítico. Esse resultado obtido foi superior ao do presente trabalho, porém a concentração de diuron utilizada foi inferior, gerando a formação de uma menor quantidade de subprodutos recalcitrantes.

A Figura 17 ilustra os gráficos de Pareto, que mostram a influência do pH e da concentração de fotocatalisador na degradação do diuron padrão por fotocatalise heterogênea.

Figura 17 - Influência do pH e da concentração de fotocatalisador Ti (a), 90Ti (b), 70Ti (c) e 50Ti (d), na degradação fotocatalítica do diuron padrão



Analisando os gráficos de Pareto, observa-se que os ensaios fotocatalíticos realizados com os fotocatalisadores Ti e 70Ti, não sofreram influência significativa, a um nível de 95% de confiança, nem dos fatores pH e concentração do catalisador, e nem da interação entre eles. Já nos ensaios fotocatalíticos realizados com os outros dois fotocatalisadores, a redução no teor de pH do meio catalítico com a amostra 90Ti e o aumento na concentração do fotocatalisador 50Ti apresentaram influência significativa no aumento do teor de remoção de COT, com um nível de 95% de confiança.

Com os resultados obtidos com os planejamentos experimentais, expostos na Tabela 10, foram realizadas as análises de variância (ANOVA), com estimativas de 95% de confiança, para os resultados de remoção de COT, que se encontram no Apêndice C.

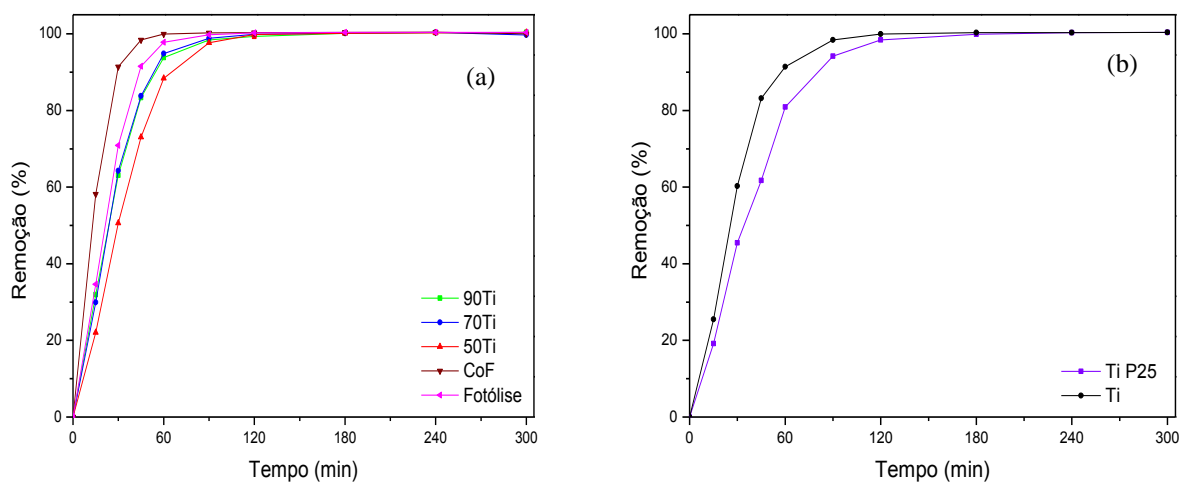
A partir do teste F realizado por meio da ANOVA foi observado que nas condições estudadas o modelo linear não foi significativo com 95% de confiança, não sendo possível gerar um modelo matemático estatístico capaz de prever o comportamento do pH e da concentração do catalisador, assim como o grau de interação entre eles, no intervalo dos valores codificados (+1 e -1). Devido não ter sido possível gerar um modelo estatístico significativo com 95% de confiança, também não foi gerada a superfície de resposta.

4.2.3 Perfil Cinético de Degradação

A partir dos resultados do planejamento experimental que apresentaram os maiores percentuais de remoção de COT para cada nanomaterial estudado (Ti, 90Ti, 70Ti e 50Ti), tratamento 3 e 5, acompanhou-se a cinética de degradação do diuron padrão ao longo de 300 min por CLAE. O perfil cinético de degradação do diuron por fotólise em pH 3 e na presença dos nanomateriais CoFe_2O_4 (amostra CoF) nas condições de tratamento 3 e TiO_2 P25 Degusa (amostra TiP25), nas condições de tratamento 5, também foram acompanhados para fins de comparação.

A Figura 18 ilustra os perfis cinéticos de degradação do diuron padrão por processos de fotólise e fotocatalise, utilizando os fotocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti, CoF e TiP25.

Figura 18 – Perfil cinético de degradação do diuron por fotólise e fotocatalise nas condições de tratamento 3 (a) e tratamento 5 (b) do planejamento experimental.



De acordo com os resultados ilustrados na Figura 18, houve 100% de fotodegradação do diuron padrão em todos os sistemas estudados.

Nos processos de fotólise e de fotocatalise, utilizando a amostra Fe, a completa degradação do diuron foi observada em 90min, enquanto que nos processos utilizando os outros fotocatalisadores, com exceção do catalisador TiP25, a degradação completa do diuron ocorreu após 30 min.

Analizando separadamente o comportamento do perfil de fotodegradação do diuron, em cada processo, observa-se que embora os sistemas sem catalisador e com o catalisador CoF tenham atingido um teor de remoção de 100%, ao mesmo tempo (em 90 min de irradiação), a taxa de degradação inicial foi mais rápida no sistema com a presença da amostra Fe em que, no tempo de 30 min apenas 9% de diuron não tinha sido degradado ainda, enquanto que o sistema de fotólise só atingiu esse teor de degradação 15 min depois.

O mesmo comportamento ocorreu com os processos realizados utilizando os fotocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti e 50Ti em que, no tempo de 120 min todos atingiram um teor de 100% de remoção, porém com desempenhos distintos ao longo desse tempo. Os sistemas com a presença das amostras Ti, 90Ti 70Ti apresentaram uma maior taxa de degradação frente a amostra 50Ti, atingindo um teor de remoção do diuron entre 91 e 95% após 60 min de irradiação, enquanto que nesse mesmo tempo apenas 88% de diuron tinha sido degradado no sistema com o catalisador 50Ti.

A diferença no comportamento catalítico da nanoestrutura magnéticas 50Ti em comparação as outras nanoestrutura 90Ti e 70Ti, pode ser explicada devido a amostra 50Ti apresentar nanopartículas com menor tamanho de cristalito, maior área superficial e elevada cristalinidade frente as nanopartículas das amostra 90Ti e 70Ti, exibindo assim um comportamento mais semelhante com o nanomaterial TiP25 (catalisador comercial), que foi o fotocatalisador utilizado no sistema que apresentou a taxa de degradação mais lenta frente a todos os outros, atingido 100% de degradação apenas no tempo de 180 min, e é entre todos, o que possui menor tamanho de partícula (25nm) e maior área superficial ($50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$).

Nos tempos em que cada sistema atingiu um teor de remoção acima de 90%, a taxa de degradação apresentou uma redução ao longo do tempo, o que provavelmente ocorreu devido à formação de intermediários de degradação que passaram a competir pela absorção de radiação, provocando uma redução na

absorção pelo diuron e na sua degradação inicial.

Martins (2013) estudando a degradação do diuron comercial, com concentração de 23 a 33 mg/L obteve uma completa remoção do mesmo, após 30 min de fotólise em pH 5,81, utilizando como fonte de radiação uma lâmpada de Hg (125W).

Katsumata *et al.* (2009) trabalhando com o fotocatalisador TiO_2 platinizado na concentração de 0,5 mg/mL, em um sistema aquoso de pH 6,5, contendo diuron na concentração de 5 mg/L, obtiveram após 20 min de irradiação com uma lâmpada Xe (990W) a completa degradação do diuron.

A degradação do diuron nos trabalhos citados ocorreu em menor tempo, devido às concentrações utilizadas serem menor do que a empregada nos sistemas estudados no presente trabalho.

Diante do exposto observa-se que todos os processos de fotodegradação do diuron, apresentaram boa eficiência, sendo que os sistemas de fotólise e de fotocatalise com a amostra CoF demonstraram serem melhores. Porém como a degradação do diuron pode resultar na formação de subprodutos orgânicos ainda com elevada toxicidade, como é o caso do composto 3,4-DCA, é necessário que os fotocatalisadores também consigam degradar os subprodutos formados, levando a sua completa mineralização.

Assim o perfil cinético de mineralização dos processos de fotólise e fotocatalise, utilizando os fotocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti, CoF e TiP25 também foram analisados para determinar a eficiência de mineralização de cada fotocatalisador estudado.

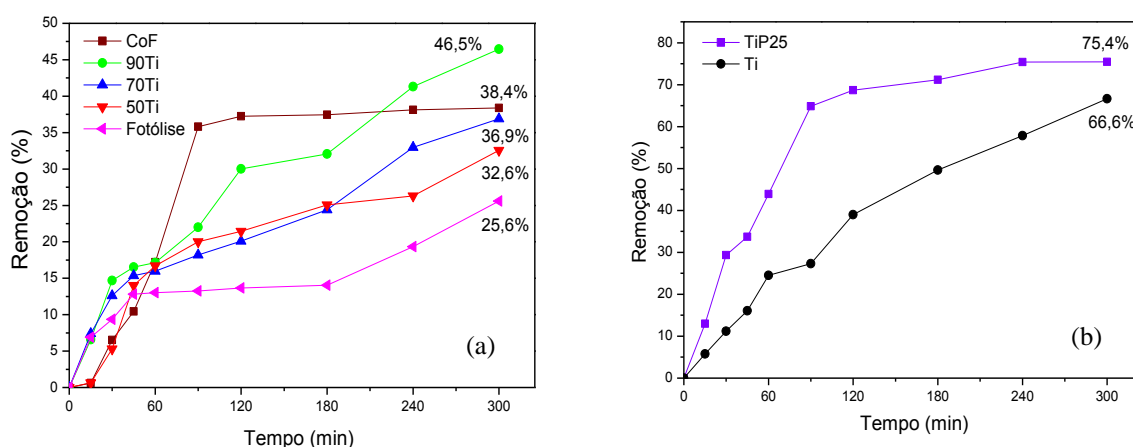
4.2.4 Perfil Cinético de Mineralização

Foi acompanhado o perfil cinético de mineralização do diuron padrão, ao longo de 300 min, para todos os ensaios realizados no planejamento experimental (tratamentos de 1 a 7), porém apenas os gráficos cinéticos nas condições de tratamento 3, para os nanocatalisadores magnéticos (90Ti, 70Ti e 50Ti) e de tratamento 5, para o nanocatalisador Ti, foram discutidos, devido serem os ensaios com maior teor de remoção de COT de cada planejamento. Para fins de comparação o perfil cinético de mineralização do diuron por fotólise em pH 3 e na presença dos nanomateriais CoFe_2O_4 (amostra CoF) nas condições de tratamento 3

e TiO_2 P25 Degusa (amostra TiP25), nas condições de tratamento 5, também foram acompanhados.

A Figura 19 ilustra os perfis cinéticos de mineralização do diuron padrão por processos de fotólise e fotocatalise, utilizando os fotocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti, CoF e TiP25.

Figura 19 - Perfil cinético de mineralização do diuron por fotólise e fotocatalise nas condições de tratamento 3 (a) e tratamento 5 (b) do planejamento experimental.



Por meio dos perfis cinéticos de mineralização, observou-se que a maior eficiência foi obtida pelo processo realizado utilizando a amostra TiP25 (percentual máximo de remoção de COT 75,4%), que corresponde ao sistema que demorou maior tempo para atingir o equilíbrio de degradação do diuron, representada na Figura 18.

A menor eficiência do fotocatalisador TiP25 na degradação do diuron padrão associada a maior eficiência de mineralização ocorreu em virtude do mesmo ter conduzido as reações de degradação do diuron e dos seus subprodutos formados em paralelo, fato que pode ser comprovado no tempo de 180 min, período no qual foi observada a degradação total do diuron para este sistema, onde mais de 70% do COT já havia sido removido.

O processo realizado com o fotocatalisador Ti apresentou comportamento cinético de mineralização semelhante ao do sistema com o TiP25, porém com uma taxa de mineralização inicial menor ao longo do tempo e uma menor eficiência, com percentual de remoção de COT de 66,5%, entretanto o mesmo apresenta uma tendência crescente enquanto que o TiP25 demonstra ter chegado ao equilíbrio.

A menor taxa de mineralização do fotocatalisador Ti frente a do TiP25, está relacionado as diferenças nas características morfológicas das duas amostras, em que devido o catalisador Ti possuir menor área superficial e maior tamanho de cristalito e de partículas, teve um menor desempenho catalítico nas reações de degradação dos subprodutos mais resistentes, requerendo assim um maior tempo para mineralizá-los.

Os processos realizados com os fotocatalisadores magnéticos 90Ti, 70Ti e 50Ti, constituídos por TiO_2 e CoFe_2O_4 , apresentaram perfil cinético de mineralização semelhante ao do catalisador Ti, porém com uma menor eficiência de mineralização, devido ao menor desempenho catalítico provocado pela presença da amostra CoF na estrutura dos mesmos associada as suas características morfológicas.

Comparando os perfis cinéticos de degradação e mineralização dos catalisadores magnéticos, a base de TiO_2 e associando o comportamento dos mesmos as características morfológicas de cada catalisador, foi possível observar que embora a presença de CoF associada ao TiO_2 influencie no processo aumentando o tempo necessário para ocorrer um maior teor de mineralização a medida que o seu percentual na nanoestrutura das partículas aumenta, as características morfológicas dos nanomateriais quando apresentam um alto teor de cristalinidade, uma maior área superficial e um menor tamanho de partículas e de cristalito melhoram o desempenho catalítico das amostras reduzindo o tempo que os fotocatalisadores levam para mineralizar o diuron provocados pela presença do ferro.

O processo realizado com o fotocatalisador CoF apresentou um comportamento cinético de mineralização semelhante ao do TiP25, em que o mesmo conduziu as reações de degradação do diuron e dos seus subprodutos formados em paralelo, porém com uma maior taxa de degradação e mineralização ao longo do tempo e uma menor eficiência. O que mostra que as propriedades fotocatalíticas da CoFe_2O_4 são inferiores a do TiO_2 .

O processo realizado sem catalisadores (fotólise) apresentou um comportamento cinético distinto de todos os processos fotocatalíticos estudados, apresentando baixa eficiência de mineralização do diuron (remoção de COT igual a 26%). Durante o processo de mineralização por fotólise foi observada uma rápida mineralização durante os primeiros 45 min de reação, que corresponde ao período em que ocorreu a degradação de 92% do diuron. Após esse tempo o sistema entrou

em equilíbrio, indicando que ocorreu a formação de subprodutos mais resistentes ao processo de fotodegradação, requerendo um período maior de irradiação (superior a 135min), para serem degradados e mineralizados, o que é comprovado pelo aumento do percentual de remoção de COT após 180 min de reação.

Khongthon *et al.* (2016) estudando a degradação do diuron via processo de oxidação eletroquímica em obtiveram para o sistema aquso de diuron na concentração de 10mg/L , exposto a uma corrente de 1 mA e tempo de residência de 100s, uma remoção de COT igual a 60%

Farre *et al.* (2005) estudando a degradação do diuron via fotocatalise heterogênea e homogênea, obtiveram o maior teor de remoção de COT igual a 63% em um período de 90 min, para o sistema heterogêneo, utilizando 0,25 mg/mL de catalisador TiO₂ P25 Degusa em uma solução aquosa com pH3 e concentração de diuron 40mg/L.

Qihang Yi *et al.* (2016) estudando a degradação do diuron via fotocatalise heterogênea, utilizando um fotocatalisador de Fe₃O₄ revestido com epigalocatequina-3-galato em sistemas aquosos com concentrações de diuron variando de 10 a 40 mg/L, obtiveram baixo desempenho de mineralização, verificando no máximo 20% de remoção de COT no sistema.

Analisando todos os resultados obtidos e comparando os resultados obtidos nos trabalhos citados, verificou-se que os resultados são semelhantes aos de Khongthon *et al.* (2016) e Farre *et al.* (2005) e que os nanomateriais (Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti) são viáveis para o seu emprego como fotocatalisadores em processos de fotodegradação do diuron, sendo necessário apenas uma melhora nas suas características morfológicas, podendo serem obtidas por meio de alterações nas condições de síntese.

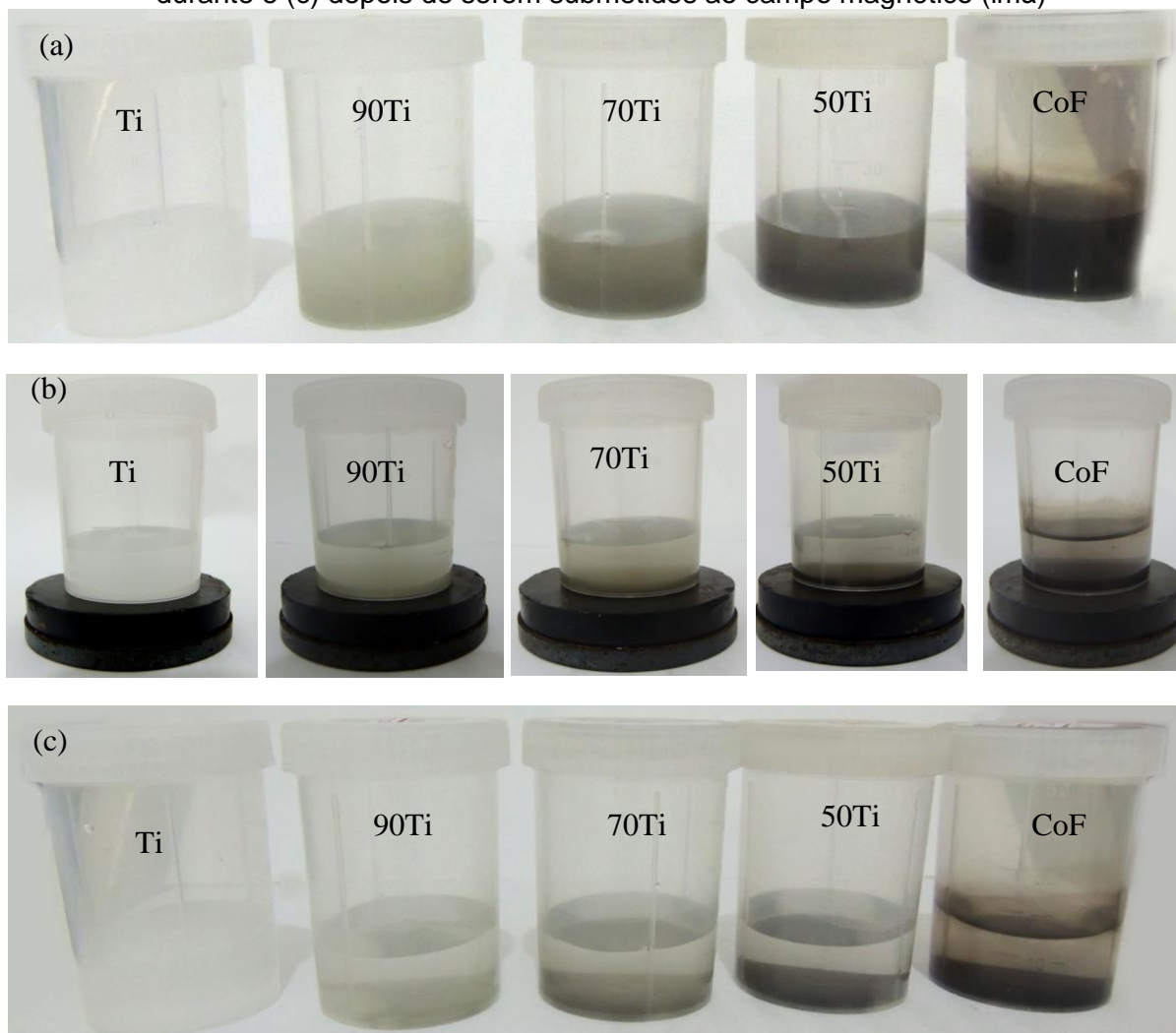
4.2.5 Teste Magnético

4.2.5.1 Comportamento das Partículas de TiO₂ e CoFe₂O₄ nas Nanoestruturas Magnéticas xTiO₂:yCoFe₂O₄.

A Figura 20 ilustra o comportamento dos sistemas, compostos pelas nanopartículas (Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF), utilizados para determinar se o método empregado na síntese das nanoestruturas magnéticas (90Ti, 70Ti e 50Ti) foi

eficiente para unir as partículas de TiO_2 e CoFe_2O_4 de forma que não ocorresse desagregação das mesmas quando submetidas as condições do sistema de fotocatalise heterogênea (meio aquoso sob agitação).

Figura 20 – Comportamento das nanopartículas Ti, 90Ti, 70Ti, 50Ti e CoF, (a) antes, (b) durante e (c) depois de serem submetidos ao campo magnético (ímã)



No teste magnético foi observado que o sistema constituído pelas partículas de TiO_2 (amostra Ti), utilizado como sistema de comparação, não sofreu influência do campo magnético, permanecendo turvo após o período de 1 min, devido às nanopartículas de TiO_2 continuarem em suspensão.

O sistema composto pelas nanopartículas de CoFe_2O_4 (amostra CoF), também utilizado como sistema de comparação, sofreu influência do campo magnético e toda a CoFe_2O_4 em suspensão foi sedimentada em menos de 1 min, devido ao seu alto comportamento magnético.

Os sistemas compostos pelas nanopartículas de TiO_2 e CoFe_2O_4 agregadas pelo método Pechini modificado, que constituem as nanoestruturas 90Ti, 70Ti e 50Ti, ao serem submetidos ao campo magnético, mostraram comportamento semelhante ao do sistema com nanopartículas de CoFe_2O_4 . A presença do campo magnético nos sistemas com as amostras 90Ti, 70Ti e 50Ti, promoveu a separação entre as nanoestruturas e o fluido (água deionizada) no qual estavam dispersas, não sendo observada a presença de partículas em suspensão (comportamento do sistema com TiO_2), indicando que as partículas de TiO_2 não segregaram das partículas de CoFe_2O_4 e que o método Pechini modificado foi eficiente para a produção das nanoestruturas magnéticas.

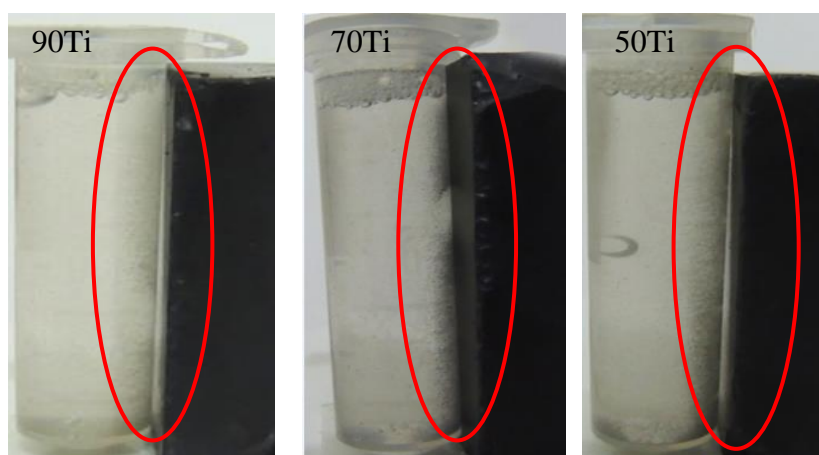
4.2.5.2 Tempo de Remoção da Nanoestrutura Magnética $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$ do Meio Reacional por Magnetismo

A Tabela 11 mostra os tempos em que os fotocatalisador, 90Ti, 70Ti e 50Ti, foram atraídos pelo campo magnético, ao qual foram expostos e a Figura 21 ilustra o comportamento dos sistemas no momento da completa separação.

Tabela 11 – Tempos em que ocorreu a separação de cada fotocatalisador no meio com diuron padrão a 40mg/L

Amostras	90Ti	70Ti	50Ti
Tempo (s)	37,76 \pm 0,61	24,65 \pm 0,20	19,86 \pm 0,66

Figura 21 - Atração magnética dos materiais 90Ti, 70Ti e 50Ti em solução de diuron padrão a 40 mg/L



Baseado nos tempos de separação requeridos por cada amostra 90Ti, 70Ti e 50Ti, pode-se perceber que as nanopartículas com maior percentual de ferrita de cobalto em sua estrutura foram separadas em menor tempo apresentando maior eficiência na remoção.

O comportamento apresentado por os fotocatalisadores, 90Ti, 70Ti e 50Ti, após o tempo de separação, mostrou que as propriedades magnéticas apresentadas por os mesmos, estão adequadas a sua recuperação após utilização na degradação do diuron padrão via fotocatálise heterogênea.

Dessa forma, embora os sistemas de fotodegradação constituídos por as nanoestruturas magnéticas, $x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$, tenham apresentado menor eficiência fotocatalítica, no tempo estudado, ou seja 300 min, frente ao sistema composto por a amostra Ti, o emprego dos mesmos, no tratamento de efluentes contaminados com diuron, demonstrou ser viável, pois permite a sua reciclagem através de uma fácil remoção do meio catalítico por separação magnética, contornando os obstáculos para o uso de fotocatalisadores em suspensão.

Para a realização do teste de toxicidade realizado para avaliar a eficiência do processo fotocatalítico, com os novos fotocatalisadores magnéticos, na redução da toxicidade de efluentes contaminados com diuron, escolheu-se o sistema de fotodegradação com o fotocatalisador magnético 70Ti, devido o mesmo ter apresentado um melhor eficiência de separação e remoção frente ao nanocatalisador magnético com melhor atividade fotocatalítica (amostra 90Ti) e ter demonstrado ser eficiente na fotodegradação do diuron, necessitando apenas de uma otimização da sua características morfológicas.

4.2.6 Toxicidade CE_{50}

O teste de toxicidade CE_{50} fornece a concentração de uma determinada substância toxica que inibe 50% do crescimento inicial do organismo-teste utilizado no bioensaio.

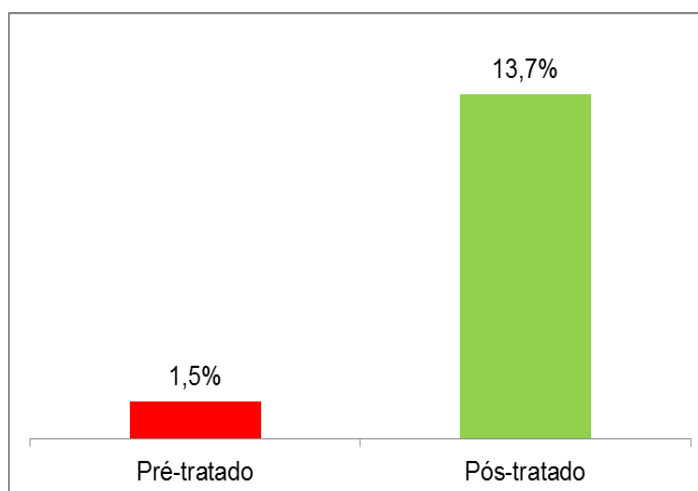
No presente trabalho o organismo-teste utilizado, foram algas da espécie *Raphidocelis subcapitata*, pois segundo Rioboo *et al.* (2007), as algas são amplamente recomendadas para serem usadas como organismos-teste, por serem a base da cadeia alimentar e qualquer alteração na dinâmica de suas populações pode afetar os níveis tróficos superiores do ecossistema e de acordo com Prado *et*

al. (2011) e Liu *et al.* (2013), a sua utilização é bastante vantajosa, pois apresentam um rápido ciclo de vida, alta taxa de crescimento e facilidade de cultivo e manutenção em laboratório, além de serem mais sensíveis a determinados compostos, como herbicidas, quando comparados a outros organismos-teste.

Dessa forma foram realizados os testes de toxicidade CE_{50} com as soluções de diuron padrão na concentração 40mg/L pré e pós-tratada via processo de fotocatalise heterogênea realizado com o catalisado magnético 70Ti, a fim de determinar o efeito inibitório sobre *Raphidocelis subcapitata*, após 72h de exposição.

A Figura 22 mostra as concentrações das soluções de diuron pré e pós-tratada que apresentaram efeito inibitório sobre *Raphidocelis subcapitata*, nos dois bioensaios realizados.

Figura 22 – Resultados do Bioensaio ensaio de toxicidade do diuron com *Raphidocelis subcapitata*



Os resultados dos testes de toxicidade mostraram que a solução de diuron padrão após passar pelo processo de tratamento fotocatalítico com o catalisador 70Ti, apresentou uma concentração de inibição da taxa de crescimento das algas (CE_{50}) maior, ou seja, ocorreu uma diminuição na toxicidade do meio, decorrente da completa degradação do diuron e da remoção de 38,4% do COT do meio.

A toxicidade que ainda foi obtida indica que durante a degradação do diuron ocorreu à formação de subprodutos tóxicos que devido serem resistentes a fotodegradação nas condições utilizadas não foram degradados, sendo necessário a otimização do processo para obter uma maior eficiência de degradação dos subprodutos gerados a partir da degradação do diuron.

5 CONCLUSÕES

As rotas de síntese Pechini e combustão foram eficientes para a obtenção dos materiais empregados como catalisadores no processo de fotodegradação do diuron.

A rota de síntese Pechini modificado foi eficiente para a obtenção das nanoestruturas magnéticas constituídas por as fases TiO_2 e CoFe_2O_4 .

O diuron em exposição com o fotocatalisador Ti (TiO_2) sofre máxima adsorção no tempo de 30 min, sendo este o tempo necessário para que o sistema fotocatalítico entre em equilíbrio de adsorção.

Os parâmetros estudados, pH e concentração do catalisador só apresentaram influência significativa no aumento do teor de remoção de COT, com um nível de 95% de confiança, na redução do pH do meio catalítico com a amostra 90Ti e no aumento da concentração do fotocatalisador 50Ti. Entretanto o modelo linear não foi significativo com 95% de confiança.

O processo de fotólise no meio com pH 3 não foi eficiente na fotodegradação do diuron padrão, pois não foi eficiente na degradação e mineralização de seus subprodutos formados.

O processo de fotocatalise no meio com pH 6, utilizando 0,3 mg/mL do catalisador Ti degradou o diuron padrão por completo e reduziu, no tempo de 300 min, em torno de 66% o teor de COT do meio, demonstrando ser o nanomaterial com melhor atividade fotocatalítica entre todos os que foram estudados.

Os processos de fotocatalise no meio com pH 3, utilizando 0,5 mg/mL dos catalisadores magnéticos 90Ti, 70Ti, 50Ti, degradaram o diuron padrão por completo e apresentaram um eficiência de mineralização menor frente a do catalisador Ti, constituído apenas por a fase TiO_2 anatásio.

As nanoestruturas magnéticas (90Ti, 70Ti e 50Ti), embora tenha apresentado uma redução na atividade fotocatalítica frente ao TiO_2 puro, demonstraram ser uma alternativa viável para contornar o inconveniente gerado pelo uso de fotocatalisadores em suspensão e indicam que com um maior tempo de reação e com a otimização das suas características morfológicas por meio de mudanças nas condições de síntese podem aumentar o percentual de COT removido do sistema.

O processo de fotodegradação utilizando o catalisador 70Ti demonstrou ser eficiente no tratamento de efluentes contaminados com diuron, em que por meio do

teste de toxicidade CE_{50} , utilizando bioensaios com *Raphidocelis subcapitata*, apresentou redução significativa da toxicidade do meio.

6 PERSPECTIVAS

Sugere-se o estudo de cromatografia líquida acoplada à espectrometria de massas a fim de identificar os intermediários de degradação gerados.

Sugere-se a otimização das suas características morfológicas, por meio de mudanças nas condições de síntese do método Pechini e o estudo de outras rotas de síntese.

Sugere-se a ampliação do modelo para que se possa gerar um modelo matemático estatístico capaz de prever o comportamento do pH e da concentração do catalisador, assim como o grau de interação entre eles.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANVISA, 2016. Agrotóxico, herbicida e pesticida. Disponível em <http://portal.anvisa.gov.br/informacoes-tecnicas13/asset_publisher/FXrpx9qY7FbU/content/agrotoxico-erbicida-e-pesticida/219201/pop_up?_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_viewMode=print_101_INSTANCE_FXrpx9qY7FbU_languageId=en_US%20;%2027865> Acesso em: 25/02/2017.

ALMEIDA, W. M. Síntese e avaliação da atividade fotocatalítica do $\text{Ag}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ na degradação de corante. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental) - Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual da Paraíba, 2012.

ARIAS, A. R. L.; BUSS, D. F.; ALBURQUERQUE, C.; INÁCIO, A. F.; FREIRE, M. M.; EGLER, M.; MUGNAIU, R.; BAPTISTA, D. F. Utilização de bioindicadores na avaliação de impacto e no monitoramento da contaminação de rios e córregos por agrotóxicos. *Ciência & Saúde Coletiva*, P. 61-72, 2007.

ARMOA, M. H. Síntese hidrotérmica de nanopartículas de TiO_2 , de nanocompósitos metal/ TiO_2 e degradação oxidativa de 4-clorofenol em reator membranaar fotocatalítico. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química de Araraquara, 2007.

AZEVEDO, M. G. C. O. Estudo da potencialidade de aplicação da fotocatalise heterogênea da degradação de 17α -etinilestradiol em água. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia Ambiental) – Universidade Estadual da Paraíba, 2011.

BATISTA, P. S. Propriedades morfológicas e estruturais e rendimento quântico de geração de radicais hidroxila em amostras sintetizadas de dióxido de titânio. Tese (Doutorado em Química) Instituto de Química, Universidade Federal de Uberlândia, 2010.

BERNARDES, A. A.; BULHOSA, M. C. S.; GONÇALVES, F. F. G.; D'OCA, M. G. M.; WOLKE, S. I. Materiais $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ para a degradação fotocatalítica de diuron. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 8, p. 1343-1348, 2011.

BLAISE, C.; FORGET, G.; TROTTIER, S. Toxicity screening of aqueous samples using a cost-effective 72h exposure *Selenastrum capricornutum* assay. *Environmental Toxicology* v.15 p.352-359, 2000.

BOHNER, T. O. L.; ARAÚJO, L. E. B.; NISHIJIMA, T. O impacto ambiental do uso de agrotóxicos no meio ambiente e na saúde dos trabalhadores rurais. *Revista Eletrônica do Curso de Direito*. p. 1, 2013.

BORGES, S. S.; XAVIER, L. P. S.; SILVA, A.C.; AQUINO, S. F Imobilização de dióxido de titânio em diferentes materiais suporte para o emprego em fotocatalise heterogênea. *Quim. Nova*, Vol. 39, No. 7, p. 836-844, 2016.

BOTELHO, A. A. A.; MONTEIRO, C., A. toxicidade de agrotóxicos usados no cultivo da cana-de-açúcar para fungos entomopatogênicos no solo. *pesticidas: r. ecotoxicol e meio ambiente*, V. 21, p. 73-84, 2011.

BRITTO, F. B.; VASCO, A. N.; PEREIRA, A. P. S.; MÉLLO, A. V.; NOGUEIRA, J. E. L. Herbicidas no alto rio poxim, sergipe e os riscos de contaminação dos recursos hídricos. *Revista Ciência Agronômica*, v. 43, n. 2, p. 390-398, 2012.

CABRERA, L.; COSTA, F. P.; PRIMEL, E. G. Estimativa de risco de contaminação das águas por pesticidas na região sul do estado do RS. *Quim. Nova*, Vol. 31, No. 8, 1982-1986, 2008.

CAMPONOGARA, A. S. 2014. Pesticidas, herbicidas e agrotóxicos no contexto da agricultura. Disponível em <<http://e-inspira.com.br/biologia/artigos/57630/pesticidas-herbicidas-e-agrotoxicos-no-contexto-da-agricultura>> Acessado em:24/02/2017.

CARRIER, M.; BESSON, M.; GUILLARD, C.; GONZEB, E. Removal of herbicide diuron and thermal degradation products under Catalytic Wet Air Oxidation conditions *Applied Catalysis B: Environmental* p. 275–283, 2009.

CERVANTES, T. N. M.; ZAIA, D. A. M.; SANTANA, H. Estudo da fotocatalise

heterogênea sobre Ti/TiO₂ na descoloração de corantes sintéticos. Quim. Nova, Vol. 32, No. 9, p. 2423-2428, 2009.

CHEMICALIZE, 2017. Disponível em < <https://chemicalize.com/#/calculation>> Acessado em: 20/02/2017.

CHU, H.G.W. Determination and toxicity evaluation of the generated products insulfamethoxazole degradation by UV/CoFe₂O₄/TiO₂ Journal of Hazardous Materials 314 197–203, 2016.

CLAUSEN, D. N.; TAKASHIMA, K. Efeitos dos parâmetros operacionais na fotodegradação do azo corante direct red 23 na interface dióxido de titânio/água. Quim. Nova, Vol. 30, No. 8, p. 1896-1899, 2007.

COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A. Dispositivo para produção de nanomateriais cerâmicos em larga escala por reação de combustão e processo contínuo de produção dos nanomateriais. Brasil. Depósito de Patente. Depositada em 25/01/2012. Revista de Propriedades Industrial – RPI, BR 10 2012 002181-3, 2012.

COSTA, A. C. F. M.; VILAR, M. A.; LIRA, H. L.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO₂. Cerâmica 52, P. 255-259, 2006.

COSTA, A. F.; PIMENTEL, P. M.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; AQUINO, F. M. Síntese e caracterização de espinélios à base de ferritas com gelatina como agente direcionador. Cerâmica. v.57, p. 352-355, 2011.

CRUZ, D.; ARÉVALO, J.C; TORRES, G.; BAUTISTA MARGULISC, R.G.; ORNELASA, C.; AGUILAR-ELGUÉZABALA, A. TiO₂ doped with Sm³⁺ by sol–gel: synthesis, characterization and photocatalytic activity of diuron under solar light. Catalysis Today, p.152–158, 2011.

DANTAS, J. Avaliação do desempenho e reuso do catalisador nanomagnético Ni_{0,5}Zn_{0,5}Fe₂O₄ na produção de biodiesel. Tese (Doutorado em Engenharia de

Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, 2016.

DANTAS, J.; SILVA, A. S. A.; COSTA, A. C. F. M.; FREITAS, N. L. Síntese, caracterização dos espinélios NiFe_2O_4 e CoFe_2O_4 e avaliação do desempenho na transesterificação e esterificação do óleo de algodão. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.7.3, p. 174–179, 201.

DORES, E. F. G. C.; FREIRE, E. M. L. Contaminação do ambiente aquático por pesticidas. Estudo de caso: águas usadas para Consumo humano em primavera do leste, mato grosso – análise preliminar. *Quim. Nova*, Vol. 24, No. 1, 27-36, 2001.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR, A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade. *Cerâmica* 59 p. 620-632, 2013.

FERRACINI, V. L.; PESSOA, M. C. Y. P.; SILVA, A. S.; SPADOTTO, C. A. análise de risco de contaminação das águas subterrâneas e superficiais da região de petrolina (Pe) e juazeiro (Ba). *Pesticidas: R. Ecotoxicol e Meio Ambiente*. V. 11, p. 1-16, 2011.

FERREIRA, I. V. L. Fotocatálise heterogênea com TiO_2 aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário. Tese (Doutorado em Hidráulica e Saneamento) - Universidade de São Paulo, 2005.

FILHO, R. B. S. Estudo de Caracterização de rotas de síntese de dióxido de titânio. Dissertação (mestrado em Química Inorgânica) – Universidade de São Paulo, 2007.

GALEANO, L.; NAVÍO, J. A.; RESTREPO, G. M.; MARIN, J. M. preparación de sistemas óxido de titanio/óxido de silicio ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$) mediante el método solvotérmico para aplicaciones en fotocatalisis. *Información Tecnológica*, Vol. 24(5), p. 81-92, 2013.

GREGG S. J.; SING K. S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press, London, 1982.

JAIN, S. R.; ADIGA, K. C.; PAI VERNEKER, V. R. A new approach to thermochemical calculations of condensed fuel-oxidizer mixtures. *Combustion and Flame*, v. 40, p. 71-79, 1981.

KATSUMATA, H.; SADA, M.; NAKAOKA, Y.; KANECO, S.; SUZUK, T.; OHTA, K. Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution by platinized TiO_2 , *Journal of Hazardous Materials* 171 1081–1087, 2009.

KOMBAIAH, K.; JUDITH VIJAYA, J.; JOHN KENNEDY, L.; BOUOUDINA, M.; JOTHI RAMALINGAM, R.; HAMAD A. AL-LOHEDAN. Comparative investigation on the structural, morphological, optical, and magnetic properties of CoFe_2O_4 nanoparticles, *Ceramics International*, 2017.

KUNZ, A.; ZAMORA, P. P.; MORAES, S. G.; DURÀN, N. Novas tendências no tratamento de efluentes têxteis. *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 1, 78-82, 2002.

LACERDA, C.A.M. Avaliação da efetividade de remoção de cor de soluções corantes e efluentes têxteis pelo Tratamento Fotocatalítico com Óxidos de Ferro recobertos com Dióxido de Titânio. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental)- Universidade Federal de Ouro Preto, 2010.

LEAL, E.; NEIVA, L. S.; GAMA, L.; COSTA, A. C. F. M. Síntese do catalisador NiAl_2O_4 por reação de combustão variando o teor do combustível uréia. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v.3.3, p.47-55, 2008.

LEVIGARD, Y. E.; ROZEMBERG, B. A interpretação dos profissionais de saúde acerca das queixas de “nervos” no meio rural: uma aproximação ao problema das intoxicações por agrotóxicos. *Cad. Saúde Pública*, p. 1515-1524, 2004.

LIU, S. S.; WANG, C. L.; ZHANG, J.; ZHU, X. W.; LI, W. Y. Combined toxicity of pesticide mixtures on green algae and photobacteria. *Ecotox. Environ. Saf.* 95, 98-103, 2013.

LUZ, G. H. P. Determinação do perfil de distribuição de dopantes em

fotocatalisadores à base de TiO_2 : um estudo teórico e experimental. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química da Universidade Federal de Lavras, 2011.

MADANI, E. M.; GUILLARD, C; PE´ROL, N.; CHOVELON, J. M.; AZZOUZI, M. E.; ZRINEH. A.; HERRMANN, J. M.; Photocatalytic degradation of diuron in aqueous solution in presence of two industrial titania catalysts, either as suspended powders or deposited on flexible industrial photoresistant papers. *Applied Catalysis B:Environmental* 70–76, 2006.

MARTINS, A. S. Estudo e otimização da degradação dos herbicidas hexazinona e diuron utilizando processos oxidativos avançados (POA): $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ e foto-Fenton. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2013.

MCULE, 2017. Disponível em <<https://mcule.com/apps/1-click-docking/?structure=MCULE-1921281405>> Acessado em: 24/02/2017.

MERG, J. C.; ROSSETT, F; PENHA, F. G.; PERGHER, S. B. C. Incorporação de dióxido de titânio em zeólitas para emprego em fotocatalise heterogênea. *Quim. Nova*, Vol. 33, No. 7, p. 1525-1528, 2010.

MONTAGNER, C. C.; PASCHOALINO, M. P.; JARDIM, W. F. Aplicação da fotocatalise heterogênea na desinfecção de água e ar. *Caderno Temático Volume 04*, Universidade Estadual de Campinas, 2005.

MOURÃO, H. A. J. L.; MENDONÇA, V. R.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 8, p. 2181-2190, 2009.

NAZARKOVSKY, M. A.; BOGATYROV, V. M.; CZECH, B.; URUBKOV I. V.; POLSHIN, E. V.; WÓJCIK, G.; GUN'KO, V. M. GALABURDA, M.V.,SKUBISZEWSKA, Z. J. Titania-coated nanosilica–cobalt ferrite composites:

Structure and photocatalytic activity. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 319–320 40–52, 2016

NERIS, A. M. Atividade fotocatalítica do TiO_2 e do sistema core-shell $\text{CoFe}_2\text{O}_4@\text{TiO}_2$ obtidos pelo método Pechini modificado. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal da Paraíba, 2014.

NORTOX, 2017. Diuron Nortox. Disponível em <<http://www.adapar.pr.gov.br/arquivos/File/defis/DFI/Bulas/Herbicidas/diuronnortox.pdf>>. Acessado em 25/02/2017.

OTURAN, M. A.; OTURAN, N.; EDELAHIA, M. C.; PODVORICAC, f. i.; KACEMIB, K. E. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chemical Engineering Journal*, p.127–135, 2011.

PECHINI, M. P.; Methodology of preparing lead and alkaline: earth, litanates and niobates and coating. Method using the same to for a capacitor. Us Patent 3.330.697, 1967.

PORTO, M. F.; SOARES, W. L. Modelo de desenvolvimento, agrotóxicos e saúde: um panorama da realidade agrícola brasileira e propostas para uma agenda de pesquisa inovadora. *Rev. bras. Saúde ocup.*, p. 17-50, 2012.

POURGOLMOHAMMAD, B.; MASOUDPANAH, S. M.; ABOUTALEBI, M. R. Effect of starting solution acidity on the characteristics of CoFe_2O_4 powders prepared by solution combustion synthesis, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2016.

PRADO, R.; RIOBOO, C.; HERRERO, C. C. I. D. A Characterization of cell response in *Chlamydomonas moewusii* cultures exposed to the herbicide paraquat: Induction of chlorosis. *Aquat. Toxicol.* V.102, p.10-17, 2011.

PREZA, D. L. C.; AUGUSTO, L. G. S. A. Vulnerabilidades de trabalhadores rurais frente ao uso de agrotóxicos na produção de hortaliças em região do Nordeste do

Brasil. Rev. bras. Saúde ocup., p. 89-98, 2012.

QIHANG YI, LINGJUN BU, ZHOU SHI, SHIGING ZHOU, Epigallocatechin-3-gallate-coated Fe_3O_4 as a novel heterogeneous catalyst of peroxymonosulfate for diuron degradation: Performance and mechanism, Chemical Engineering Journal, V. 302, p. 417-425, 2016.

RIBEIRO, P. C.; COSTA, A. C. F. M.; KIMINAMI, R. H. G. A.; SASAKI, J. M.; LIRA, H. L. Caracterização estrutural e morfológica de nanocristais de TiO_2 pelo método Pechini. Revista Eletrônica de Materiais e Processos, v.5.3, p. 58-64, 2010.

RIBEIRO, P.C.; LIRA, H.L.; SASAKI, J.M.; COSTA, A.C F. M. Fotocatálise do corante vermelho de metila com TiO_2 obtido pelo método Pechini, Revista Materia v. 17 pp. 988-996, 2012

RIBEIRO, V. A. S. Propriedades magnéticas e elétricas da Ferrita de $\text{MgGa}(2-x)\text{Fe}_x\text{O}_4$ Dissertação (Mestrado em engenharia de materiais) - Universidade Federal de Itajubá, .2005.

RIETVELD, H. M. Line profile of neutron powder diffraction peaks for structure refinement. Acta Crystallographica, v.22, p. 151-152, 1967.

RIOBOO, C.; PRADO, R.; HERRERO, C. C. I. D. A Population growth study of the rotifer *Brachionus* sp. fed with triazine-exposed microalgae. Aquat. Toxicol. 83, 247-53, 2007.

RODRÍGUEZ, J. A.; FERNANDEZ-GRACÍA, M. The World of oxide nanomaterials. In: Synthesis, properties and applications of oxide nanomaterials. 1ªed. Haboken: John Wiley & Sons, Inc, 731 p., 2007.

ROSA, S. M. C. Preparo, Caracterização e uso de nanocompósitos contendo TiO_2 e carvão ativado, visando a degradação de estrogênios por fotocatalise heterogênea. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Química) – Universidade Federal do Paraná, 2014.

SANCHES, A. L. M. Avaliação dos efeitos deletérios do diuron e de seus metabólitos em lambaris (*Astyanax* sp.): testes de toxicidade, marcadores de estresse oxidativo, marcadores genotóxicos e enzimas de biotransformação. Dissertação (Mestrado Química) - Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 2014.

SANCHES, S. M.; SILVA, C. H. T. P.; CAMPOS, S. X.; VIEIRA, E. M. Pesticidas e seus respectivos riscos associados à contaminação da água. Pesticidas: R.Ecotoxicol e Meio Ambiente, v3. P. 53-58, 2003.

SANTOS, E. A.; CORREIA, N. M.; BOTELHO, R. G. Resíduos de herbicidas em corpos hídricos – Uma revisão. Revista Brasileira de Herbicidas, v.12, n.2, p.188-201, 2013.

SANTOS, P. T. A.; LIRA, H. L.; GAMA, L.; Argolo, F.; ANDRADE, H. M. C.; COSTA, A. C. F. M. Evaluation of NiFe₂O₄ Spinel, Synthesized by Combustion Reaction, as a Catalyst for Selective CO Oxidation. Mater. Sci.Forum, 660-61, p.771 - 776, 2010

SENAPATI, K. K; BORGOHAIN, C.; PHUKAN, P. P. Nanoparticle supported on cobalto ferrite: An eficiente magnetically separable catalyst for ligand free Suzuki coupling . J Mol.Catal. A- Chem., 352:128, 2012.

SHIH, Y. J.; SU, C. C.; CHEN, C. W.; DONG, C. D. Synthesis of magnetically recoverable ferrite (MFe₂O₄, M_Co, Ni and Fe) - supported TiO₂ photocatalysts for decolorization of methylene blue. Catalysis Communications, Vol. 72, p. 127–132, 2015.

SILVA, B. M; RAVANELI, M. A. C.; PASCHOALATO, C. F. P. R. Toxicidade aguda dos herbicidas diuron e hexazinona á *Danio rerio*. pesticidaas: r. ecotoxicol e meio ambiente, V. 20, p. 17-28, 2010.

SILVA, B. M. S; PASCHOALATO, C. F. P. R.; AFONSO, M. M. F.; SOUZA, M. B. Toxicidade Aguda de herbicida e de seus componentes químicos diuron e hexazinona em *Ceriodaphnia dubia*. REEC- Revista Eletrônica de Engenharia Cívil,

V. 7, p. 23-35, 2013.

SILVA, W. L.; LANSARIN, M. A. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO_2 dopados com metais. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 3, 382-386, 2013.

SOARES, V. F. D. Estudo Comparativo do tratamento de efluente simulado de diuron via oxidação anódica nos ânodos $\text{Ti}/(\text{Ru}_{0,36}\text{Ti}_{0,64})\text{O}_2$ e diamante dopado de boro. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes.

SOLÍS, R. R.; JAVIER R. F.; PIERNAS, A. M.; AGÜERA, A. Ozonation, photocatalysis and photocatalytic Ozonation of Diuron. Intermediates identification Chemical Engineering Journal 292 72–81, 2016.

SOUZA, D.; GALLI, A.; GARBELLINI, G. S.; COUTINHO, C. F. B.; MAZO, L. H.; AVACA, L. A.; MACHADO, S. A. S. Utilização de técnicas eletroanalíticas na determinação de pesticidas em alimentos *Quim. Nova*, Vol. 29, No. 1, p. 105-112, 2006.

TERAN, F. Aplicação de fotocatalise heterogênea e homogênea para a remoção de cor em efluentes provenientes de indústria de processamento de couro. *Revista Monografias Ambientais - REMOA* v.14, n.3, p.3316-3325, 2014.

TIROSH, E.; SHEMER, G.; MARKOVICH, G. Optimizing cobalt ferrite nanocrystal synthesis using a magneto-optical probe. *Chem. Mater.*, 18, p.465-470, 2006.

VALENZUELA, R. *Magnetic Ceramics*. Cambridge: Cambridge University Press, 1994

YANG, Z.; SHI, Y.; WANG, B. Photocatalytic activity of magnetically anatase TiO_2 with high crystallinity and stability for dyes degradation: Insights into the dual roles of SiO_2 interlayer between TiO_2 and CoFe_2O_4 . *Applied Surface Science*, Vol. 399, p. 192–199, 2017.

APÊNDICE A

Os cálculos estequiométricos feitos a seguir foram realizados para obtenção de 10g do dióxido de titânio (TiO_2) na fase anatásio e $(10+y)$ g do nanosistema magnético ($x\text{TiO}_2:y\text{CoFe}_2\text{O}_4$) pelo método Pechini.

Na síntese desses nanomateriais foi utilizado o isopropóxido de titânio (IPT) na proporção molar 3:1 e o etileno glicol (ETG) na proporção mássica 60:40% ambos em relação ao ácido cítrico (AC).

- **Cálculos para determinar a massa de IPT**

Dados: Massa molar do TiO_2 ($mm_{(\text{TiO}_2)}$) = 80 g/gmol

Massa molar do IPT ($mm_{(\text{IPT})}$) = 284,22 g/gmol

Pureza do IPT = 97%

Número de mols de TiO_2 (n_{TiO_2}) presentes em 10g:

$$n_{\text{TiO}_2} = \frac{m}{mm_{(\text{TiO}_2)}} = \frac{10}{80} = 0,125 \text{ mols}$$

Número de mols de IPT (n_{IPT}) que corresponde a 0,125 mols de TiO_2 :

mols de IPT		mols de TiO_2
1	-	1
n_{IPT}	-	0,125
$n_{\text{IPT}} = 0,125 \text{ mols}$		

Massa de IPT (m_{IPT}) para 0,125 mols:

$$m_{\text{IPT}} = n_{(\text{IPT})} mm_{(\text{IPT})} = 0,125 * 284,22 = 35,5275 \text{ g}$$

Correção da massa de IPT:

massa de IPT (g)		pureza (%)
m_{IPT}	-	100
35,5275	-	97
$m_{\text{IPT}} = 36,62629 \text{ g}$		

- **Cálculos para determinar a massa de AC**

Dados: Massa molar do AC($mm_{(AC)}$) = 210,14 g/gmol

Número de mols de AC (n_{AC}) que corresponde a 0,125 mol de IPT como proporção 3:1:

mols de AC		mols de IPT
3	-	1
n_{AC}	-	0,125
$n_{AC} = 0,375$ mols		

Massa de AC (m_{AC}) para 0,375 mols:

$$m_{AC} = n_{(AC)} mm_{(AC)} = 0,375 * 210,14 = 78,8025 g$$

- **Cálculos para determinar o volume de ETG**

Dados: Massa molar do ETG($mm_{(ETG)}$) = 62,07 g/gmol

Densidade do ETG (ρ_{ETG}) = 1,1 g/mL

Massa de ETG que corresponde a 40% da massa do sistema AC:ETG:

massa em %		massa em g
60	-	78,8025
40	-	m_{ETG}
$m_{ETG} = 52,535$ g		

Volume de ETG:

$$v_{ETG} = \frac{m_{ETG}}{\rho_{ETG}} = \frac{52,535}{1,1} = 47,76 mL$$

APÊNDICE B

Os cálculos estequiométricos feitos a seguir foram realizados para a obtenção da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) pelo método de combustão que é baseado nos conceitos da química dos propelentes e explosivos.

De acordo com a teoria dos propelentes e explosivos, o carbono, hidrogênio, cobalto e ferro são considerados como elementos redutores com as valências 4+, 1+, 2+ e 3+, respectivamente. O oxigênio é considerado como elemento oxidante com valência de 2- e a valência do nitrogênio não é considerada na reação, pois o mesmo é eliminado como gases de combustão e não como produto. A valência da uréia é 6+.

- **Cálculos para determinar a massa dos reagentes utilizados na síntese da CoFe_2O_4**

Cálculos para determinar o número de mols de uréia (n_u) que reagi com 1 mol de nitrato de cobalto e 2 mols de nitrato de ferro:

Dados: Massa molar do nitrato de ferro nonohidratado ($mm_{(\text{NF})}$) = 404 g/gmol

Massa molar do nitrato de cobalto II hexahidratado ($mm_{(\text{NC})}$) = 291,03 g/gmol

Massa molar da uréia ($mm_{(\text{U})}$) = 60,06 g/gmol

Fazendo a soma das valências de todos os elementos igual a zero:

$$1[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] + 2[\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}] + n_u[\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2] = 0$$

Substituindo as valências dos respectivos elementos:

$$1[(+2) + 6(-2)] + 2[(+3) + 9(-2)] + n_u(+6) = 0$$

Isolando n_u e resolvendo a equação:

$$6n_u = 1[10] + 2[15]$$

$$n_u = \frac{40}{6} = 6,67 \text{ mol}$$

Cálculos para determinar a quantidade estequiométrica, em gramas, dos reagentes:

- Nitrato de Ferro Nonohidratado ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)

$$m_{NF} = n_{NF} \cdot mm_{(NF)} = 2 \cdot 404 = 808 \text{ g}$$

- Nitrato de Cobalto II Hexahidratado ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

$$m_{NC} = n_{NC} \cdot mm_{(NC)} = 1 \cdot 291,03 = 291,03 \text{ g}$$

- Uréia ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$)

$$m_{NC} = n_{NC} \cdot mm_{(NC)} = 6,67 \cdot 60,06 = 400,6 \text{ g}$$

APÊNDICE C

Nas Tabelas de 12 a 15, observa-se as análises de variância para os resultados de percentual de remoção de COT dos planejamentos experimentais, realizados para os nanomateriais Ti, 90Ti, 70Ti e 50Ti. O valor do F tabelado utilizado foi de 9,28.

Tabela 12 - Análise de variância do planejameto experimental realizado com a amostra Ti

Amostra Ti				
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Teste F calc.
Regressão	84,76	3,00	28,25	0,84
Resíduo	100,67	3,00	33,56	
Falta de ajuste	94,33	1,00		
Erro puro	6,33	2,00		
Total (SS)	185,43	6,00		
R ²	45,71			

Tabela 13 - Análise de variância do planejameto experimental realizado com a amostra 90Ti

Amostra 90Ti				
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Teste F calc.
Regressão	106,08	3,00	35,36	5,40
Resíduo	19,64	3,00	6,55	
Falta de ajuste	15,64	1,00		
Erro puro	4,00	2,00		
Total (SS)	125,71	6,00		
R ²	84,38			

Tabela 14 - Análise de variância do planejameto experimental realizado com a amostra 70Ti

Amostra 70Ti				
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Teste F calc.
Regressão	27,36	3,00	9,12	2,03
Resíduo	13,50	3,00	4,50	
Falta de ajuste	9,50	1,00		
Erro puro	4,00	2,00		
Total (SS)	40,86	6,00		
R ²	66,96			

Tabela 15 - Análise de variância do planejamento experimental realizado com a amostra 50Ti

Amostra 50Ti				
	Soma quadrática	Grau de liberdade	Média quadrática	Teste F calc
Regressão	111,05	3,00	37,02	3,10
Resíduo	35,80	3,00	11,93	
Falta de ajuste	34,47	1,00		
Erro puro	1,33	2,00		
Total (SS)	146,86	6,00		
R^2	75,62			

APÊNDICE D

As Figuras 23 e 24, ilustram os gráficos do perfil cinético de mineralização construídos nas condições de cada tratamento do planejamento experimental, que foi realizado para os fotocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti e 50Ti.

Figura 23 – Perfil cinético de mineralização do nanocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti e 50Ti nas condições dos (a) tratamento 1, (b) tratamento 2, (c) tratamento 3 e (d) tratamento 4 do planejamento experimental

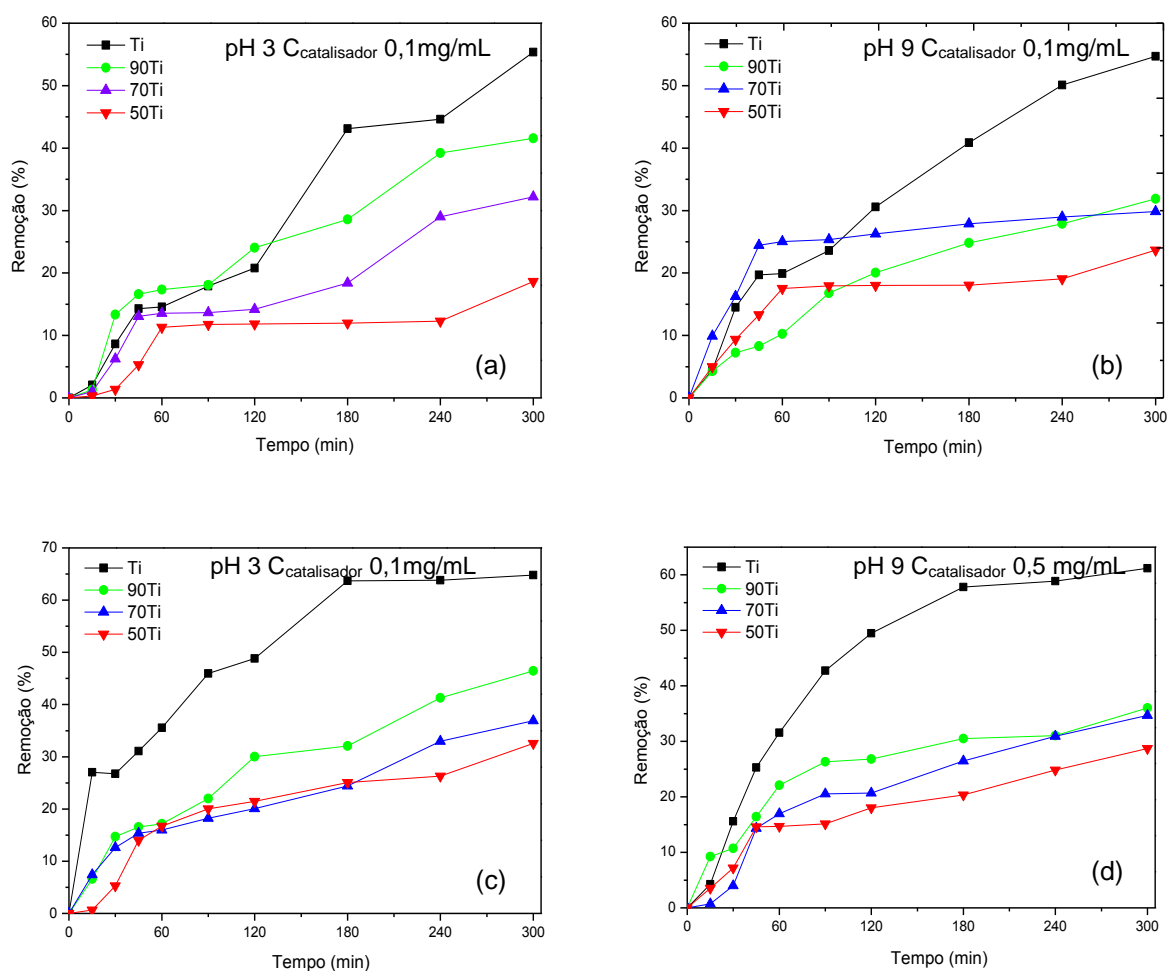
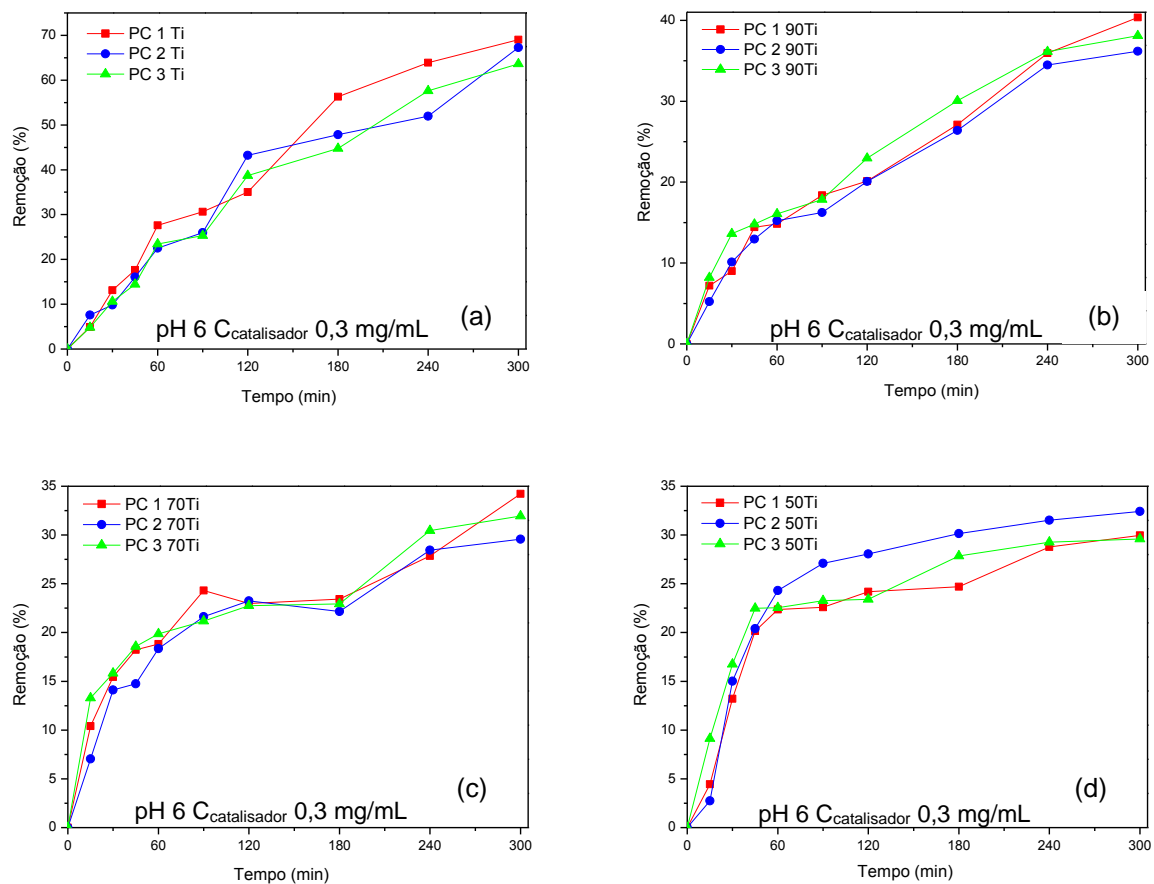


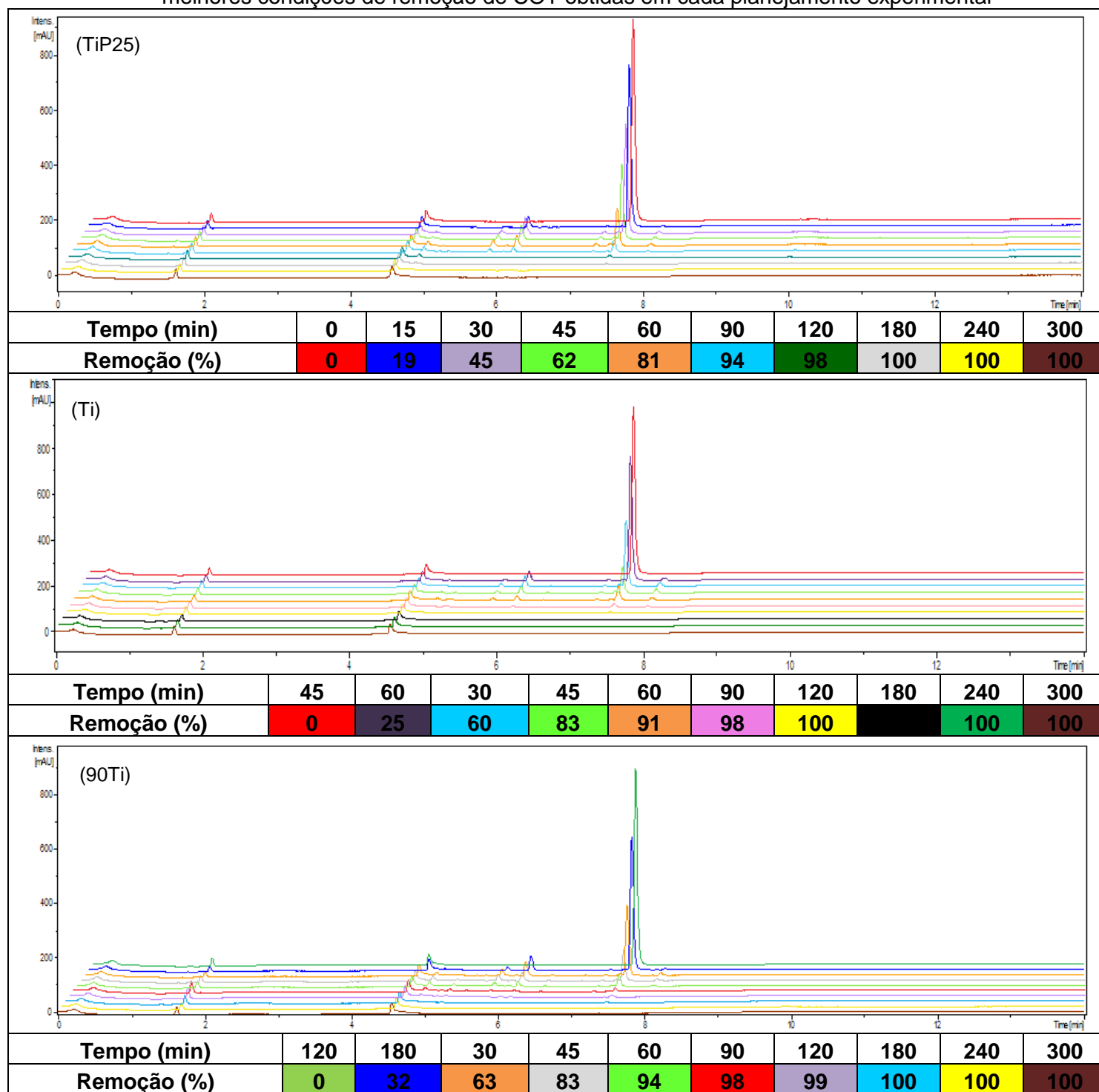
Figura 24 - Perfil cinético de mineralização do nanocatalisadores (a) Ti, (b) 90Ti, (c) 70Ti e (d) 50Ti nas condições do ponto central

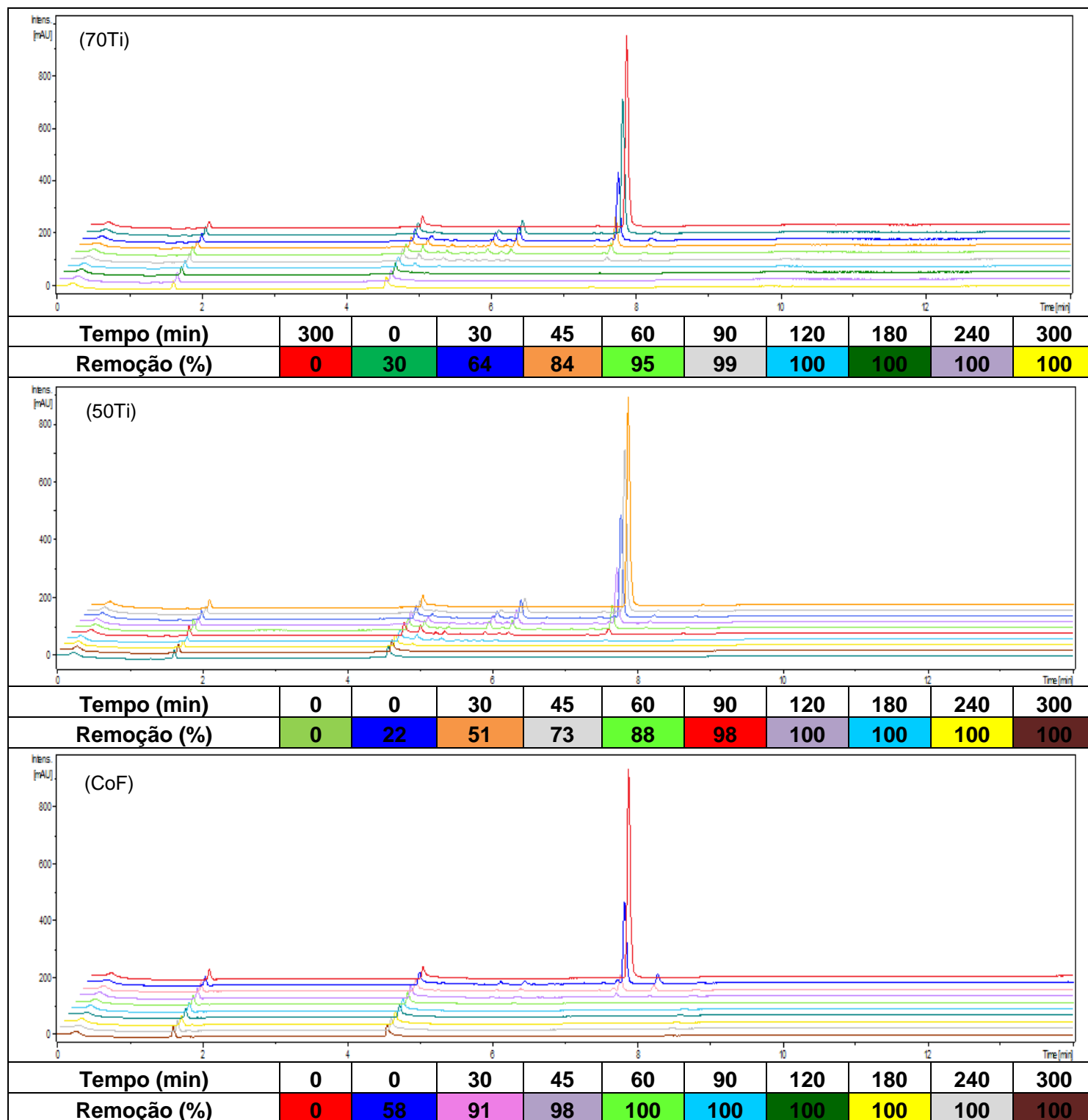


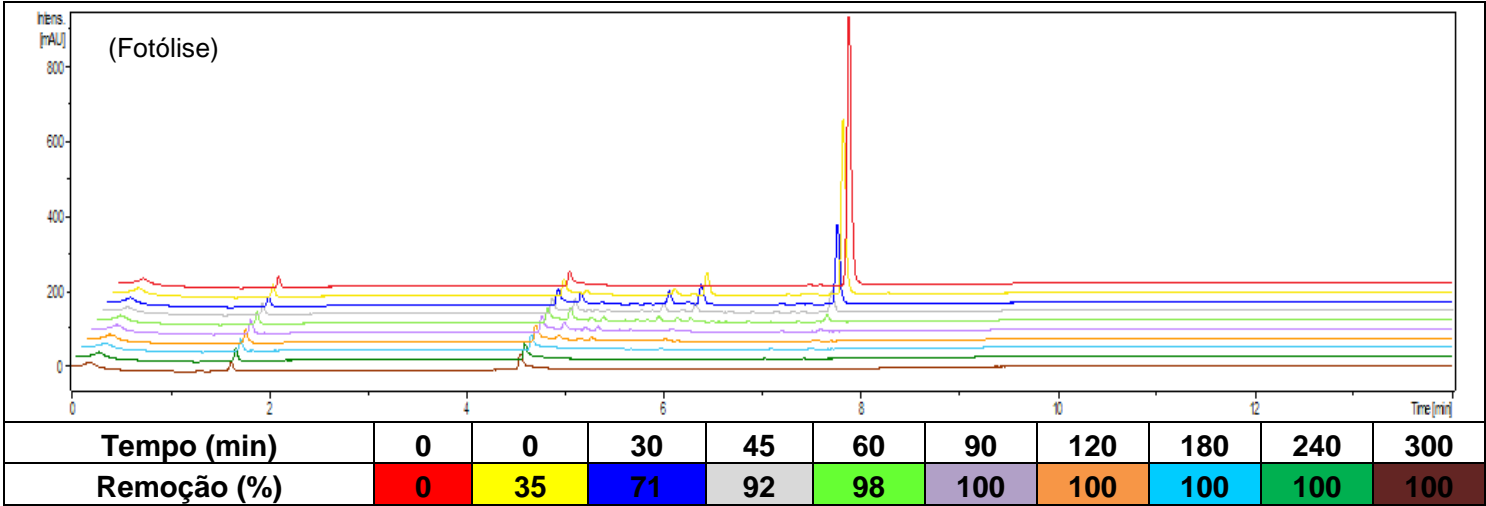
APÊNDICE E

A Figuras 25, ilustra os gráficos do perfil cinético de degradação construídos a partir da análise de CLAE, nas melhores condições de tratamento de cada planejamento experimental realizado para os fotocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti e 50Ti.

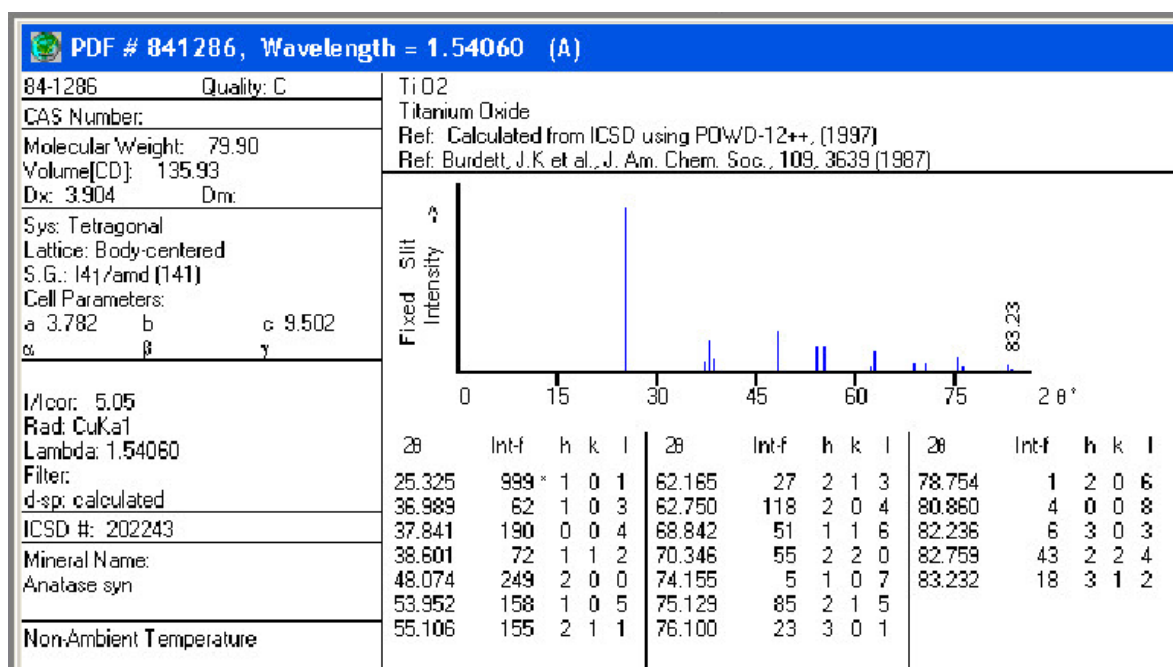
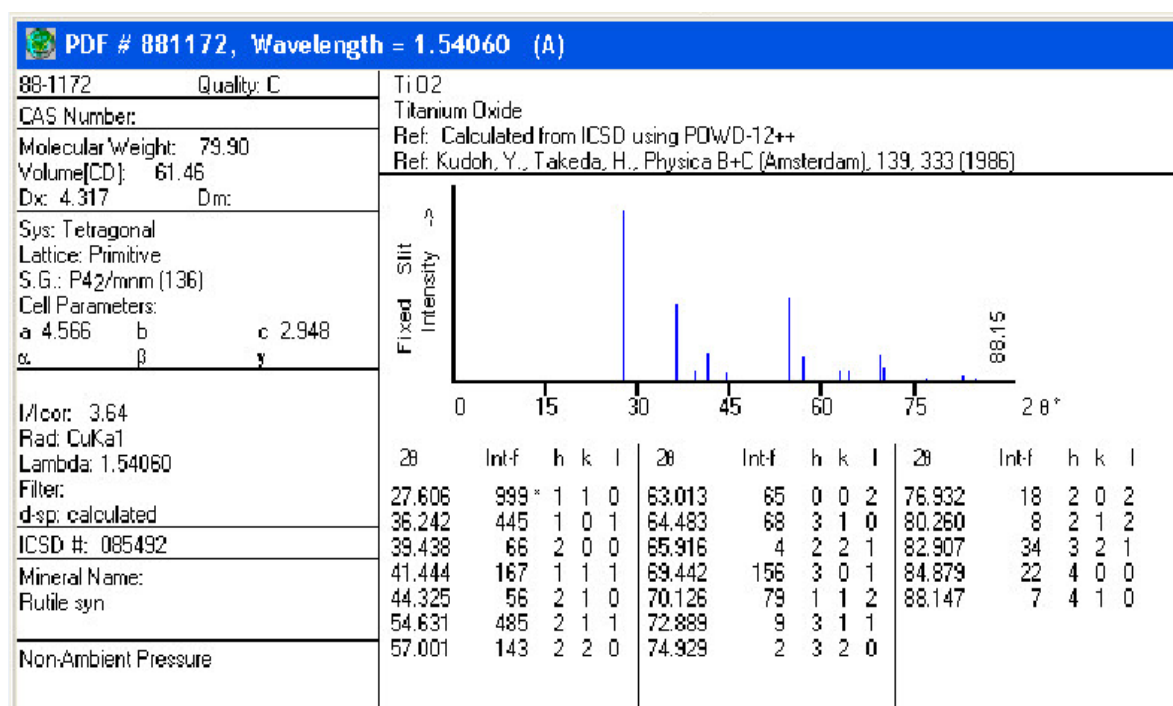
Figura 25 - Perfil cinético de degradação dos nanocatalisadores Ti, 90Ti, 70Ti e 50Ti nas melhores condições de remoção de COT obtidas em cada planejamento experimental

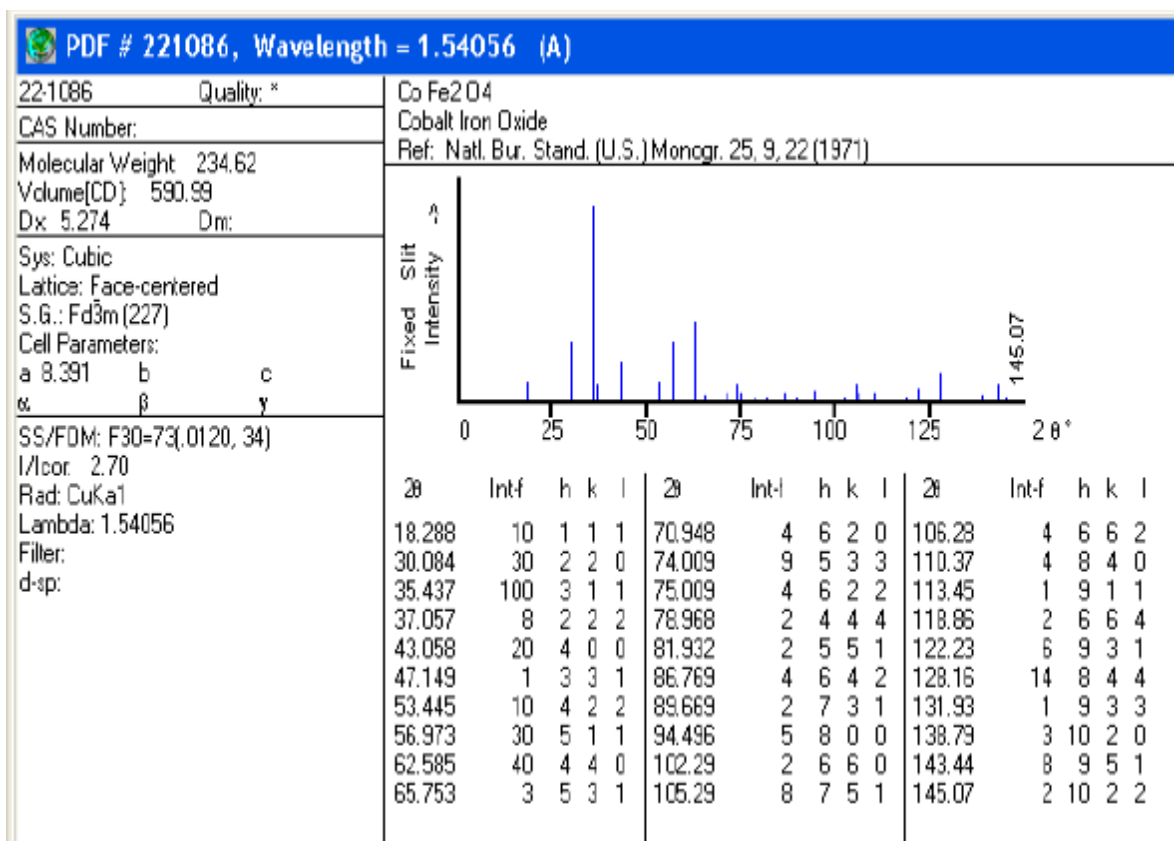
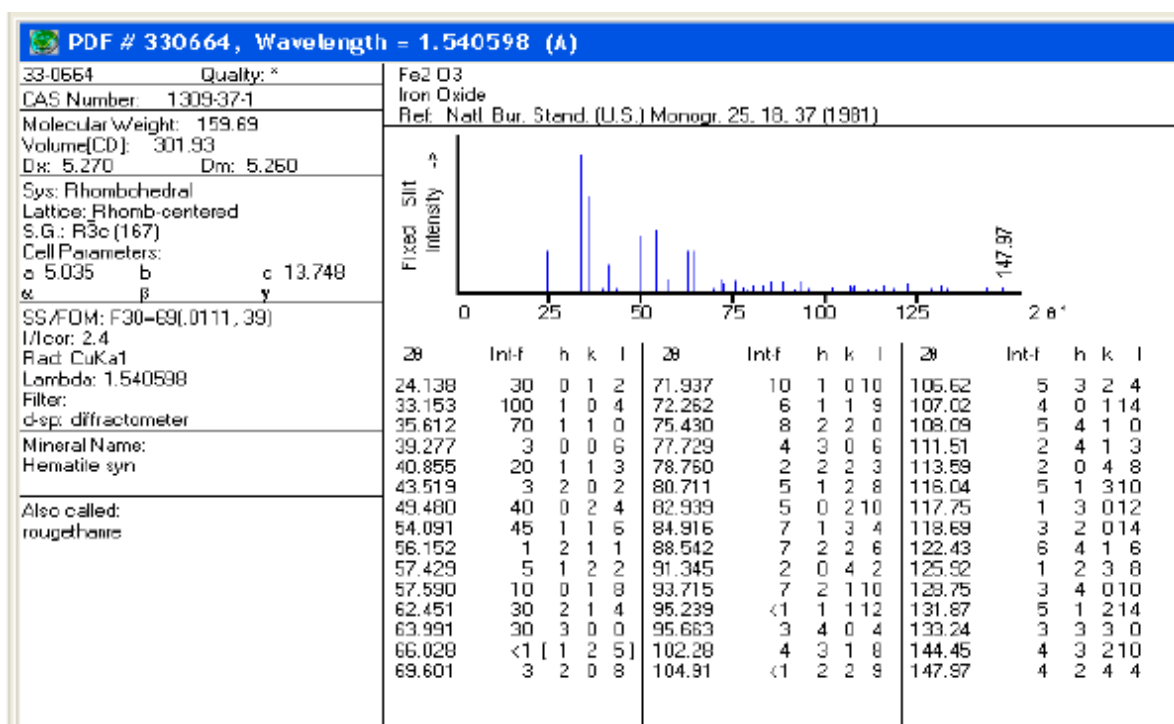






ANEXO I

A) Ficha cristalográfica ICSD 84-1286 para a fase anatásio do TiO_2 B) Ficha cristalográfica ICSD 84-1286 para a fase rutilo do TiO_2 

C) Ficha cristalográfica JCPDS 22-1086 para a nanoferrita CoFe_2O_4 D) Ficha cristalográfica JCPDS 33-0664 para a Hematita (Fe_2O_3)

ANEXO II

Tabela 16 - Micronutrientes do meio de cultivo

Micronutrientes para 0,5 L de Meio de Cultivo		
Substâncias	Formula Molecular	Massa (g)
Molibdato de Sódio	$\text{NaMoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,00363
Cloreto de Cobalto	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,000714
Cloreto de Magnésio	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6,08
Cloreto de Cálcio	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,2
Ácido Bórico	$(\text{H}_3\text{BO}_3)_3$	0,0928
Cloreto de Manganês	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	0,208
Cloreto de Zinco	ZnCl_2	0,00164
Cloreto Cúprico	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,000006
EDTA Dissódico	$\text{Na}_2\text{EDTA} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,15
Cloreto Férrico	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0,0799

Fonte – Adaptado de Blaise (2000)

Tabela 17 - Macronutrientes do meio de cultivo

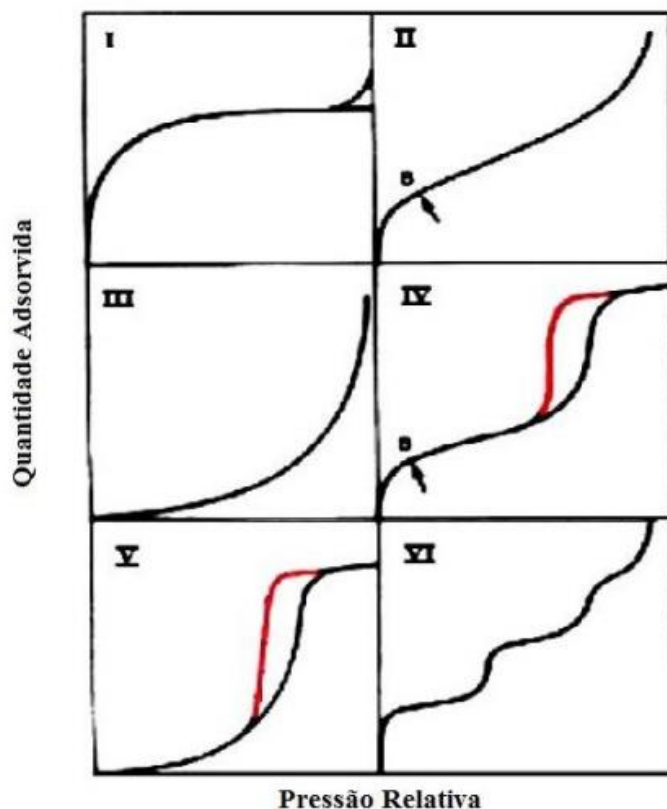
Macronutrientes para 1 L de Meio de Cultivo		
Substâncias	Formula Molecular	Massa (g)
Nitrato de sódio	NaNO_3	25,5g
Sulfato de Magnésio	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	14,7g
Fosfato de potássio	K_2HPO_4	1,044g
Bicarbonato de sódio	NaHCO_3	15,0g

Fonte – Adaptado de Blaise (2000)

ANEXO III

A Figura 25, ilustra as classificação das isotermas propostas por Brunauer, Emmett e Teller (tipos de I a V) e por PIERCE (tipo VI).

Figura 26 - Classificação do comportamento das isotermas de adsorção de catalisadores



Fonte – adaptado de Hostert (2013)

Tipo I caracteriza-se pela existência de um patamar, que é definido a partir de pressões baixas que corresponde a um mecanismo de adsorção em microporos e são característicos de sólidos microporosos e com áreas desprezíveis.

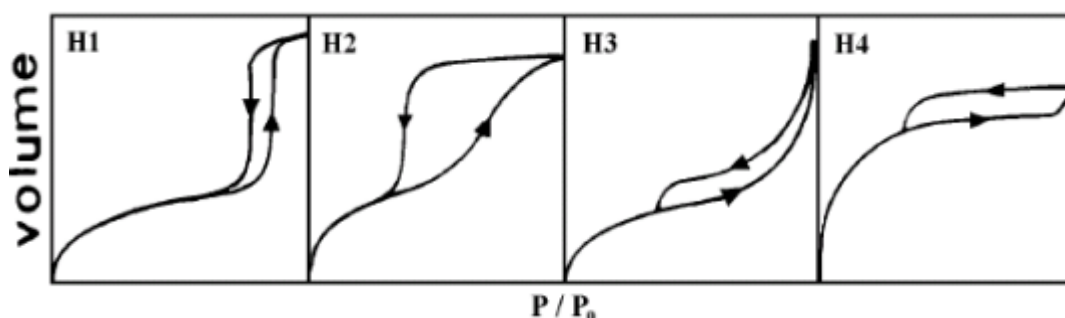
Tipos II e III são características da adsorção em multicamadas, essa observação pode ocorrer em sólidos não porosos, sólidos macroporosos ou materiais com mesoporos.

Tipos IV e V apresentam patamares bem definidos indicam a condensação capilar, esse patamar corresponde ao enchimento de todos os poros com o adsorvido no estado líquido.

Tipo VI ocorre em superfícies uniformes não porosas, indicando uma adsorção camada a camada. E a altura do degrau corresponde à capacidade da monocamada em cada camada adsorvida.

A figura 26 ilustra a classificação dos quatro tipos de histerese que pode ser identificados nas isotermas de adsorção de catalisadores.

Figura 27 - Classificação do comportamento das histereses nas isotermas de adsorção de catalisadores



Fonte – adaptado de Hostert (2013)

Histerese tipo H1: É caracterizada por dois ramos da isoterma, quase 20 paralelos. Geralmente é associada a materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas esféricas de tamanho uniforme.

Histerese tipo H2: Ocorre quando somente o ramo de dessorção é praticamente vertical. Associa em poros com gargalo estreito e corpo largo.

Histerese tipo H3: Caracterizada por dois ramos assintóticos relativamente vertical $p/p_0 = 1$. É associada a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fenda. Histerese tipo

H4: É representada por dois ramos praticamente horizontais e paralelos.